

富 山 大 学 工 学 部 紀 要

第十四卷 第一・二号

昭 和 三 十 八 年 三 月

目 次

非線形抵抗を用いた一定力率回路	高 森 三 郎	(1)
CR トランジスタ発振器の一応用	{ 井 上 浩 北 川 泰 郎 若 林 重 興	(6)
論理回路試験装置について	{ 井 上 浩 大 坂 幸 夫 三 日 市 政 司	(11)
絶縁性液体の帯電に関する研究 (第3報)	鳥 取 孝太郎	(19)
絶縁性液体の帯電に関する研究 (第4報)	鳥 取 孝太郎	(28)
むだ時間の近似伝達関数 (続)	{ 四 谷 平 治 松 田 秀 雄	(39)
魚津埋没林による石炭化行程に関する研究	塚 島 寛	(43)
ガスクロマトグラフィによるベンゼンポリカルボン酸の定量, フタル酸類の定量	塚 島 寛	(49)
ジナフチルケトンの合成 (Ⅱ報)	{ 野 路 末 吉 島 尾 一 郎	(54)
アセチレングライコール類の研究 (Ⅶ)	{ 野 路 末 吉 島 尾 一 郎	(56)
ハロゲン化炭化水素と金属類との反応性の研究 (第1報)	{ 浅 岡 忠 知 作 道 一 柳 田 宏 中 野 榮 高 桑 栄 一	(59)
無水塩化アルミニウム系触媒に対する他物質添加の影響の研究 (第5報)	{ 浅 岡 忠 知 作 道 正 成 島 田 孜	(67)
シリカゲル, 澱粉の懸濁液の分散に対する各種磷酸塩の添加効果について	{ 浅 岡 忠 知 島 崎 長 一 島 田 和 子	(74)
接種鑄鉄の熱処理に関する研究	{ 養 田 実 平 木 幸 高 山 道 藤 一 郎	(78)
アルミニウム板の方向性について	{ 室 町 敏 雄 多 々 静 夫	(86)
砂鉄の低塩基度製鉄に関する研究	{ 森 棟 隆 弘 平 沢 良 介	(92)
MgO・CaO-Fe-Si 系還元反応の収率に影響する因子について	池 田 正 夫	(99)
鉛・スパイス・マット間の相互溶解度について	位 崎 敏 男	(106)
門形ラーメンの問題についての一考察	長 元 亀久男	(111)

超音波振動による切削抵抗低下の要因について.....	{ 村 中 利 吉 高 辻 雄 三 能 登 谷 公	... (116)
内燃機関の体積効率に関する理論的考察.....	風 卷 恒 司	... (123)
流れの向きに平行な吹き出し口をもつ平板に沿う層流境界層流の実験.....	三 上 房 男	... (130)
翼理論積分方程式について.....	古 谷 嘉 志	... (133)
電子計算機のプログラミングに関する研究 I	{ 永 原 茂 沢 井 喜 作	... (144)

非線形抵抗を用いた一定力率回路

高 森 三 郎

Constant Power-factor Circuits Using Nonlinear Resistances

Saburo TAKAMORI

When a reactor with iron core and a compensating condenser is series connected, I obtained more constant power-factor characteristics by using nonlinear resistances in parallel with the condenser, than by using linear resistances in series.

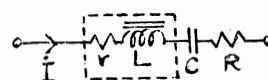
1. ま え が き

先に本題目について、昭和37年度電気三学会北陸支部連合大会に於て発表したが、その際未発表の分も併せて報告する。

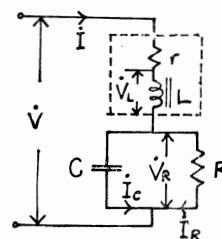
鉄心入りリアクトルを電源に接続したとき、力率を良くする為、
図—1のような回路が分巻整流子電動機の励磁回路に用いられている。
(1)

然し非直線対称型の電圧—電流特性を有するSiCバリスタのような
抵抗を用いた図—2の回路で更に良好な力率—電流特性が得られたので報告する。力率100%の場合は単相直巻整流子電動機の回生制動にも良い結果が得られると思う。
(2)

力率の測定には電流力型力率計を用いた。電源電圧は正弦波と考えてよいので、基本波間の力率を測定していることになる。



図—1



図—2

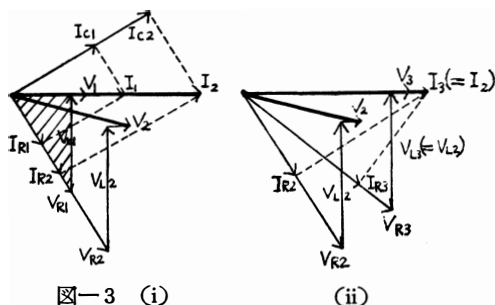
2. 要求される回路素子の性質について

非線形素子が使用回路(図—2)に2つもあるので、正弦波として近似的に解析した。

i) ベクトル図による考察

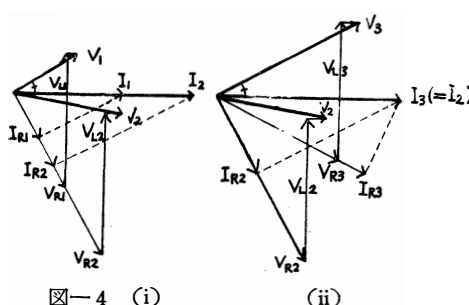
力率100%の場合の例を図—3に示す。

今 $I = I_1$ のとき力率100%となるとし、その時 $V = V_1$ の様に、各電圧、電流、抵抗値等に添字1をつける。次に $R = R_1$ のままで、 I が I_1 から I_2 へと変ったとき、 V_2 等の様に添字2をつける。図3(i)では $I_1 < I_2$ の場合を示してあるが、リアクトルは飽和特性を有するので V_L はその割に増加せず、力率は100%とはなり得ない。そこで $I = I_2$ のままで、 R が R_1 から R_3 へと減ずると適当な



図—3 (i)

(ii)



図—4 (i)

(ii)

R_s に対して力率 100 % とすることができる。このときの電圧，電流値等は添字 3 をつけて表わしてある。(図-3(ii))

I が増加するにつれて R が適当に減少し，そのときの $V_R - I R$ 特性が非線形抵抗 $S_i - C$ バリスタの特性であれば，それを使って自動的に常に力率 100 % の回路が得られる筈である。

尚図-3 の斜線をほどした直角三角形より明らかな如く

$$\begin{aligned} V_R &> V_L \\ \text{又 } I_c &< I \quad \therefore \frac{V_R}{I_c} > \frac{V_L}{I} \\ &\therefore X_C > X_L \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

なる性質が要求される。

他の任意の力率の場合もベクトル図で同様に考えられる。(図-4 は遅れ力率の場合の例である。)

ii) 数式による解析

$$\dot{V} = \left(r + jX_L + \frac{1}{1/R - 1/jX_C} \right) \dot{I} \dots\dots\dots (2)$$

$$\dot{Z} = r + \frac{1}{R \left(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2} \right)} + j \left(X_L - \frac{\frac{1}{X_C}}{\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2}} \right) \dots\dots\dots (3)$$

電流が電圧より位相が ϕ だけ遅れていると

$$\tan \phi = \frac{X_L - \frac{\frac{1}{X_C}}{\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2}}}{r + \frac{1}{R \left(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2} \right)}} \dots\dots\dots (4)$$

(4) を整理して

$$(X_C - X_L + r \tan \phi) R^2 + X_C^2 \tan \phi \cdot R + (r \tan \phi - X_L) X_C^2 = 0 \dots\dots\dots (5)$$

$$\therefore R = \frac{-X_C^2 \tan \phi + X_C \sqrt{(X_C^2 - 4r^2) \tan^2 \phi - 4r(X_C - 2X_L) \tan \phi + 4X_L(X_C - X_L)}}{2(X_C - X_L + r \tan \phi)} \dots\dots\dots (6)$$

$\tan \phi$ の値に拘わらず R の値が求まる条件を考えてみる。根号内は常に正であることを要するから

$$X_C^2 - 4r^2 > 0 \dots\dots\dots (7)$$

かつ

$$4r^2(X_C - 2X_L)^2 - 4(X_C^2 - 4r^2)(X_C - X_L)X_L \leq 0 \dots\dots\dots (8)$$

(8) を整理して

$$r^2 \leq (X_C - X_L) X_L \dots\dots\dots (9)$$

$X_C \gg r$ と考えてよいので (7) は常に成り立つ。

(9) より

$$X_C > X_L \dots\dots\dots (1)$$

$r \tan \phi$ を省略して考えると，(6) より

$$R = \frac{X_C \sqrt{X_C^2 \tan^2 \phi + 4X_L(X_C - X_L)} - X_C^2 \tan \phi}{2(X_C - X_L)} \dots\dots\dots (10)$$

で， $R > 0$ となり R が求まる。(1) が成立すれば任意の I のとき，任意の力率にする R を求め得ることがわかる。このとき， $V_R - I R$ 特性が非線形抵抗の特性と近似して居れば良いわけである。図-6 は， R として摺動抵抗器を用いて調節したときの $V_R - I R$ 特性で全対数方眼紙に描けば，ほぼ直線とな

る。非線形抵抗 Si-C バリスタの特性式は

$$V_R = \alpha I_R^\beta \dots\dots\dots (11)$$

で表わされ、これも全対数方眼紙に描けば直線となる。⁽²⁾ 種々の α , β のものが市販されているから、それら又は線形抵抗を適当に組合せて所望の特性をもった R が得られると思われる。

又 $X_C > X_L$ の必要なことは上に述べたが、 X_C が大きいと、同じ I に対して、 R も大きくないといけないから、 V_R が大きくなり、 R 中の損失が増加することになる。故に X_C は小さい方が望ましい。

リアクトルとして 図—5 の如き特性を有するものを使ったが、常に一定力率に保つ為に望ましい C は、 $C = 6.5 \mu\text{F}$ ($X_C = 408 \Omega$) である。

図—7 は特に力率 100 % の場合の $V_R - I_R$ 特性である。

(i) の場合の計算方法は

(6) に於て $\tan \phi = 0$ において

$$R = X_C \sqrt{\frac{X_L}{X_C - X_L}} \dots\dots\dots (12)$$

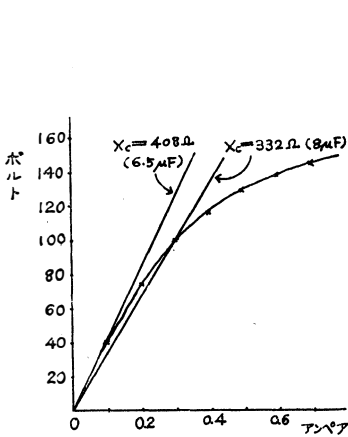
ある I に対して X_L が定まり、 X_C が与えられて居るから R が定まる。 R が定まると

$$I_R = \frac{X_C}{\sqrt{X_C^2 + R^2}} I \dots\dots\dots (13)$$

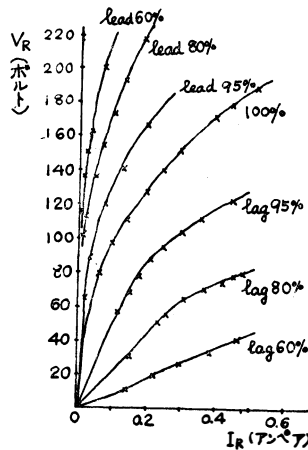
$$V_R = R I_R \dots\dots\dots (14)$$

より V_R , I_R が定まり、 $V_R - I_R$ 特性のグラフがえがける。

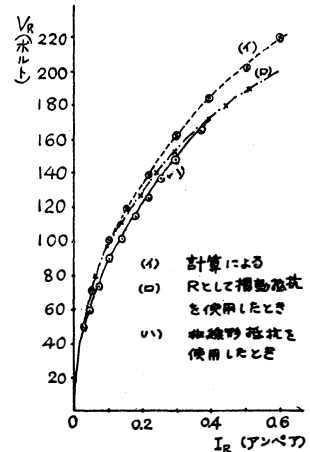
(i) (ii) とも大体一致しているので上記の近似的に正弦波と考えた解析、図—6 の撓動抵抗を使って求めた $V_R - I_R$ 特性の傾向は、大体認められると思う。



図—5 使用リアクトル、コンデンサー特性



図—6 $V_R - I_R$ 特性



図—7 $V_R - I_R$ 特性
(力率 100 %)

3. 実験結果

i) 使用回路素子、計器類について

(a) 鉄心入りアクトル：図—5 の特性を有するものを使用

(b) 図—2 に於て、 $R = R_v + R_l$ R_v ：非線形対称抵抗、 SiC バリスタに属するシリスター（商名）⁽²⁾ を使用。(11) 式において、 $\alpha = 229$, $\beta = 0.28$ のもので、これを直列又は並列に組合せて使用した。 R_l ：線形抵抗

- (c) 力率計：電流力型，目盛は lag 50% から lead 50% まで 1% 刻み。99% と 100% の間は 7 mm も間隔があり，その間では 1% 以下の読みは，まず普通目盛で目測してから，cos 目盛に修正した。（力率計を実際に調べた所，90% 以上の目盛は cos 目盛の尺度と一致していた。）計器の確度 $\pm 3\%$ とあったが，一応 $\cos\phi$ の値は上記の方法によったものである。
- (d) 電圧計：整流型。電圧計で測定したのは V , V_L , V_R で， V は当然正弦波と考えてよいが， V_L , V_R もかなり正弦波に近かったので，内部抵抗の高い此の型を使用した。

(e) 電流計：可動鉄片型

ii) 実験例

(a) 力率 100% の場合

図-8 に示す。

(i) $X_C > X_L$ がつねに満足される場合で，

$$X_C = 408\Omega \quad (C = 6.5\mu F)$$

R_v : シリスター 3 ケ並列

$$R_l : 148\Omega$$

(ii) $X_C > X_L$ が I のある値以上において満足される場合で

$$X_C = 332\Omega \quad (C = 8\mu F)$$

R_v : シリスター 1 ケ

$$R_l : 21\Omega$$

(i) 図-1 の従来の回路の場合を参考までに示した。 R 中の損失 W_R が (i) の場合と同じくなる様に R を撰んだ。

$$X_C = 332\Omega \quad (C = 8\mu F)$$

$$R = 162\Omega$$

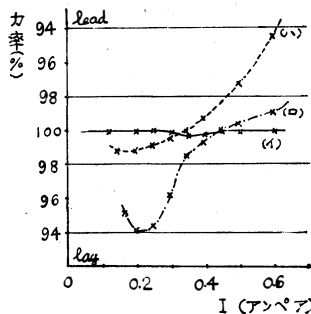
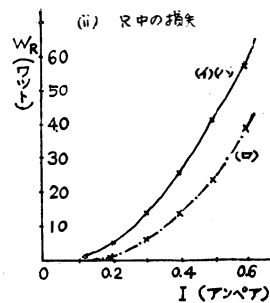


図-8 (i) 力率-電流特性



(ii) R 中の損失

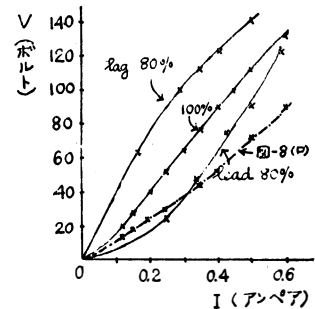


図-9 V-I 特性

力率特性は (i) が断然優れているが，損失は (ii) より若干多い。(i) の場合に合う様 SiC バリスタを注文したのであって，(ii) の場合でも $I = 0.3A$ 以上では，もっと力率を 100% に近づけることが可能と思われる。 $0.3A$ 以下では力率は悪いが，特にある電流以上でのみ良い力率特性を望む場合には，こちらの方が損失も少しし適当である。

図-9 に参考までに $V-I$ 特性を示す。跳躍現象は 100% 力率以外の場合でも見られない。

(i) の例で SiC バリスタの温度上昇 $27^\circ C$ に対して，力率計の読みの変動は 0.1% 程度であった。同じく (i) の例で R_l を加減して R に 1 割程度の変化を与えても，力率 99% 以上に保つ事を実験した。

(b) 力率 100% 以外の場合

かなり一定した力率が得られたが 100% のとき程良好ではなかった。その理由は

。図-6 の V_R-I_R 特性を見ても分かる通り，力率 100% 付近では，特性が少しづれでも大した

力率の変動はないが低力率の場合ほど大きくひびく。

- 。 進み力率になるにつれて β が小となり、直線性からはずれ⁽²⁾
(図-6), I_R のひずみ率は大きくなるから, Rとして摺動抵抗を調節して予備実験した事と, SiC バリスタを実際に使用した事との間の誤差がより大きくなることが考えられる。
- 。 SiC バリスタは力率100%の(i)の例に適する様注文し, 他の場合もそれを利用した為で, 適当な α , β のものを求め, 又種々組合せたりすれば更に精度を向上させる事ができると思われる。

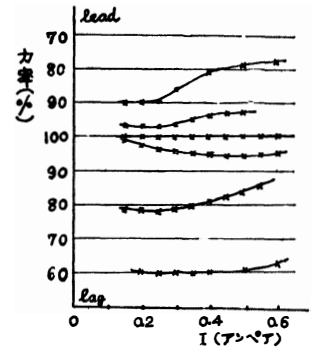


図-10 力率—電流特性

4. ま と め

- (i) 力率100%の回路については電流を0.1Aから0.6Aまで変化させても, 力率変動 $\pm 0.1\%$ の範囲で一定に保つことができた。
- (ii) 他の力率の場合99%, 100%の時ほど良い結果はでなかったが, 力率計の精度からみて, かなり良い結果と思われる。適当な SiC バリスタを求めれば更に良い結果が得られる筈である。
- (iii) 抵抗損が若干あるが, これは従来の回路にもあることである。力率一定となるIの範囲を狭めれば, コンデンサーの値を大きくして損失をかなり減少することができる。
- (iv) 力率100%の回路で試みた所, 温度上昇 27°C に対して, 力率変動0.1%程度であった。

参 考 文 献

- (1) Richter : Elektrische Maschinen V, P 192
- (2) 石塚電子 K.K. : シリスター

(昭和37年10月31日受付)

CR トランジスタ発振器の一応用⁽¹⁾

井 上 浩
北 川 泰 郎
若 林 重 興

Application of transistorized CR oscillator.

Hiroshi INOUE
Yasuo KITAKAWA
Sigeoki WAKABAYASI

In the experiment of character of Wien Bridge transistorized CR oscillator, we found that the output voltage of the oscillator, immediately after the amplitude of oscillation had built up, changed rapidly with its negative feed back ratio.

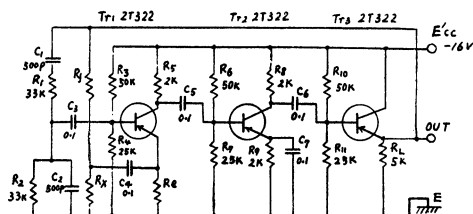
By this result, we tried to check the error value of resistors, and could keep it easily within about 0.5 per cent.

1. ま え が き

一般に使用されているウィーン・ブリッジ発振器は、発振出力を一定とする必要上、負帰還回路に非線型素子を用いてその補償を行なっている。そこでこの非線型素子の代りに一般の線型抵抗を用いると、その抵抗値により発振出力が変化する。その事から逆に抵抗値の選別ができると考えられるので、その抵抗値と発振出力の関係を求め、更に振巾弁別器としてシュミット回路を設け、抵抗誤差選別装置としての実験を試みたのでその結果について報告する。

2. 発 振 回 路⁽²⁾⁽⁵⁾

図一に本実験に使用したウィーン・ブリッジ回路を示す。この回路で R_f , R_e , R_x は負帰還回路を構成し、 R_x は被測定抵抗に相当する。 $(R_e$ と R_x を結合する C は無視出来る値にある。) 又 C_1 , R_1 , C_2 , R_2 は正帰還回路を構成する。ここでこの発振回路の正帰還率と発振周波数を求める。



図一 ウィーン・ブリッジ発振回路結線図

$$\frac{e_1}{e_0} = \frac{1}{1 + \frac{R_1}{R_2'} \left(1 + \frac{\omega_1}{\omega_2}\right) + j \frac{R_1}{R_2'} \left(\frac{\omega}{\omega_2} - \frac{\omega_1}{\omega}\right)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

e_0 : 出力電圧 e_1 : 帰還電圧 (Tr_1 ベース入力) $\omega_1 = 1/C_1 R_1$ $\omega_2 = 1/C_2 R_2'$ $R_2' = R_2 \parallel R_j$
 R_i : 入力抵抗

(1)式から虚数部を零とすると発振角周波数 ω は

$$\omega = \sqrt{\omega_1 \omega_2} = 104 \times 10^3$$

となり周波数 f は

$$f = 16.6 \times 10^3 \text{ C/S}$$

となる。この時の正帰還率 K は(1)式より

$$K = \frac{e_1}{e_0} = \frac{1}{1 + \frac{R_1}{R_2} \left(1 + \frac{\omega_1}{\omega_2}\right)} = \frac{1}{4.95} \sim \frac{1}{5} \quad \dots\dots\dots(2)$$

となる。これより発振限界および定常状態を与える負帰還率 β を求める。

$$\mu(-e_0\beta + e_1) \geq 0 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$\mu : \beta = 0$ の時の増巾度

(2)式で $e_1/e_0 = 1/5$ とすると

$$\beta \leq \frac{1}{5}$$

となり、 $1/5$ を限界として、それ以下で発振する。次にこの回路の増巾度 A を求める。終段のコレクタ接地 (Tr_3) はほぼ増巾度は1とすると、

$$A \sim \frac{1}{\frac{R_k r_{e2}}{\alpha_1 \alpha_2 R'_L R_L} + \frac{R_k}{R_k + R_f}} \sim \frac{R_k + R_f}{R_k} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$R'_L : Tr_1$ の負荷 $R_k = R_x // R_e$

$r_{e2} : Tr_2$ のエミッタ抵抗 $\alpha_1, \alpha_2 : Tr_1, Tr_2$ の電流増巾率

となる。 μ が充分に大きい時は負帰還増巾器の増巾度は $1/\beta$ であるから

$$\beta \sim \frac{R_k}{R_k + R_f} \quad \dots\dots\dots(5)$$

となる。即ち増巾度は5以上で発振し、負帰還率は負帰還回路の各定数 R_f, R_e, R_x で決定される。

以上の事柄を実験により試みた結果を示す。図-2は R_f の値に対して R_k を変化して、発振限界を求めたものである。これによると $R_f/R_k \sim 4$ となり上述の計算とはほぼ一致してくる。

次に負帰還素子をパラメータとして入力電圧と増巾度を求めると図-3(a)(b)(c) の様になる。この結果より R_f をパラメータとして R_k の値に対する出力電圧を求めたのが図-4である。

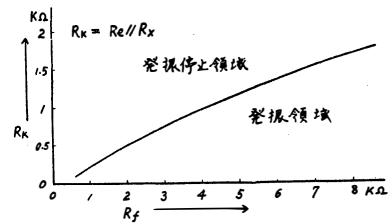


図-2 発振限界

図-3において増巾度5以下の領域では発振は停止し、又入力増加と共に増巾度は低下する。故に発振状態においては、増巾度は常に5倍に保たれることになる。図-4では(図-3からも推察できるが)立上りが急峻になっており、わずかの R_k の変化に対して出力電圧が大きく変化する。

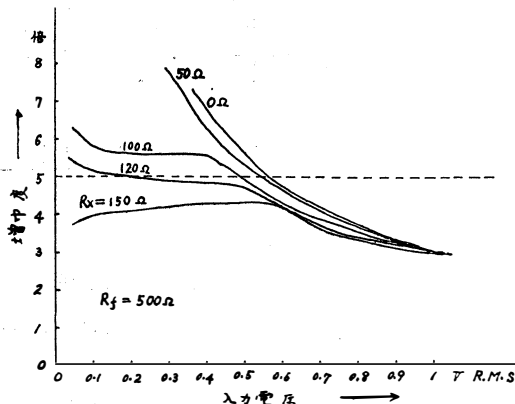


図-3 (a) 入力電圧対増巾度

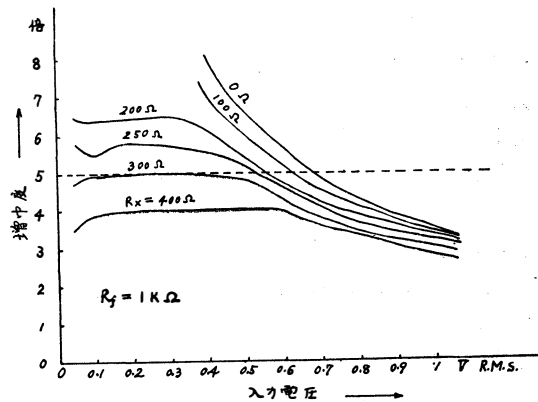


図-3 (b)

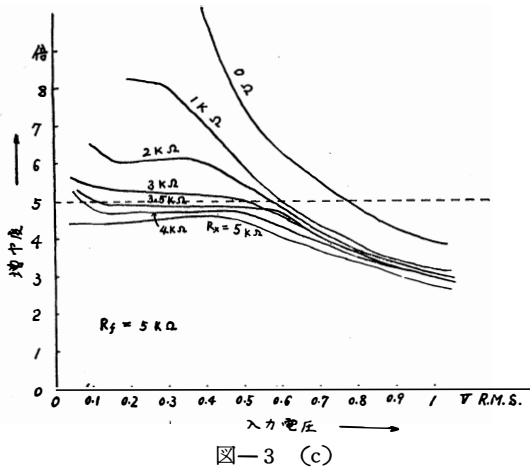


図-3 (c)

対し出力電圧の変化が非常に大きい。

一例として 0.5 % 位の誤差を選別したい時は $\Delta R_k / \Delta E$ の大きい $2.6 \sim 15 \Omega/V$ 、換算して $\Delta R_x / \Delta E$ にすると $5 \sim 50 \Omega/V$ 位となる。もしこの傾斜の中央に基準を置いて考えると 2.5~4 % の選別が可能になる。

3. シュミット回路

(3)(4)

図-6 にこの結線を示し簡単に説明することと

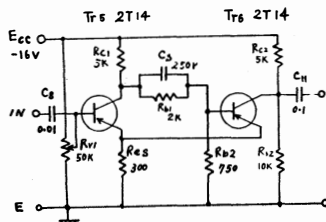
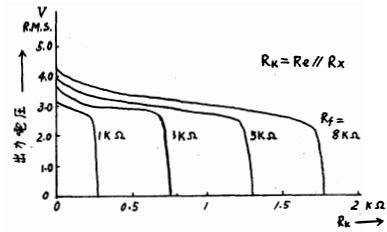


図-6 シュミット回路結線図

する。入力側にある可変抵抗器は、入力信号に重畳される直流電圧を制御することにより、そのレベルを調整するものである。そのレベルにより出力波形は図-7 の様になる。故に同じ入力信号に対し、出力を OFF にするための重畳される直流電圧は 2 点存在することになる。しかしその重畳する直流電圧 E_{B1} は $E_{B1} \leq 0V$ になっている場合、入力信号 e_{b1} が $|V_e| < e_{b1}$ (V_e : エミッタ電圧) では、 $E_{B1} > V_e$ に於いては出力を OFF にできない。それで、その様な場合を考慮して $E_{B1} < V_e$ の範囲に E_{B1} をもっていく方が良い。この様子を実験的に求めたのが図-8 である。

今迄は V_e の値は T_{r5} , T_{r6} の ON, OFF に関係がなく一定の様に述べてきたが、実際は T_{r5} が ON の時と OFF の時ではその値が、わづかではあるが異なっている。その値を示すと、 T_{r5} が ON

図-4 R_k の値の変化に対する出力電圧

即ち発振限界附近の負帰還率 β に対して出力電圧の変化が大きくなる。

図-5 に R_f をパラメータとして、 β と出力電圧の関係を示す。これによると発振限界附近の $\beta = 0.18 \sim 0.2$ の範囲で、 β の変化に

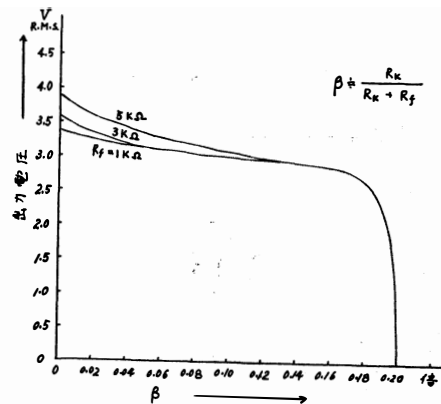


図-5 負帰還率と出力電圧の関係

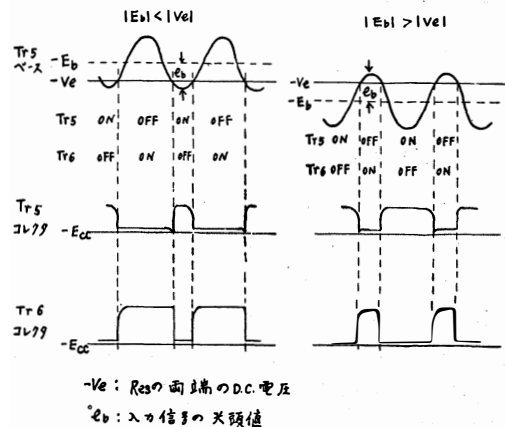


図-7 シュミット回路定性的動作説明

の時のエミッタ電圧 V_{eON} は

$$\frac{E_{cc}}{V_{eON}} \approx 1 + \frac{R_{c1}}{R_{es}} + \frac{R_{c1}}{R_{b1} + R_{b2}} \dots\dots\dots(6)$$

E_{cc} : 電源電圧 他の定数は6図参照

となる。この事より T_{r5} のベースに加わる電圧 $|E_{B1} + e_{b1}|$ 絶対値が $|V_{eON}|$ に等しくなり、そしてそれ以下になった時、 T_{r5} は OFF となり T_{r6} は ON となる。 T_{r6} が OFF の時のエミッタ電圧

V_{eOFF} は、

$$\frac{E_{cc}}{V_{eOFF}} \approx 1 + \frac{R_{c2}}{R_{es}} \dots\dots\dots(7)$$

となる。この事より $|E_{B1} + e_{b1}|$ が $|V_{eOFF}|$ に等しく、そしてそれ以上になると T_{r5} は ON となり、 T_{r6} は OFF となる。図-6 に示した回路定数を(6)及

び(7)式に適用してみると、 $V_{eON} \approx -0.87 \text{ V}$ 、 $V_{eOFF} \approx -0.91 \text{ V}$ となり、無視可能な差となる。実測値でこの差は 0.1 V 以内なので無視しても問題のない範囲になっている。

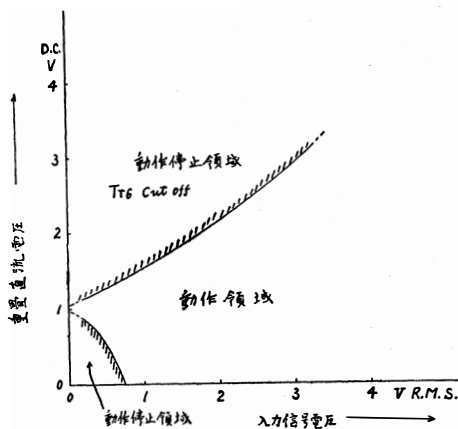


図-8 シュミット回路の動作域

4. 継電器駆動回路

図-9 に示す回路である。シュミット回路の出力は 直流再生回路、整流回路 を通して直流とし、直流増巾した後、継電器を駆動している。直流再生回路を設けたのは、C によりパルスの直流分が遮断されそのためパルス全振巾が利用できなく、能率が悪くなるためである。この様にすると整流後の直流電圧は T_{r7} のベースに於いて $+2 \sim +5 \text{ V DC}$ となり T_{r7} を遮断するに充分である。この直流電圧は可変抵抗 (VR_3) で調整できる。

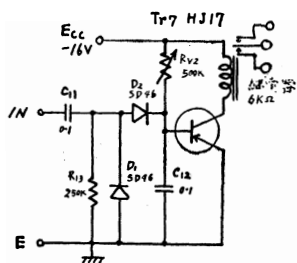


図-9 継電器駆動回路結線図

直流増巾器は入力時に遮断される様に今回は設計した。最初は直流再生と整流の極性を逆にして入力時に動作する様に工夫したが、別にバイアス電源を1ヶ余計に必要とするので今回の様にしたわけである。動作時には継電器に約 3 mA の電流が流れるので、継電器に駆動には充分である。

5. 選別器としての組合せ

以上の回路で抵抗器を選別するために本実験では図-10 に示す様な構成にしてみた。

ウィーン・ブリッジ回路とシュミット回路との間に緩衝増巾器を一段挿入した。これはコレクタ接地増巾回路で、シュミット回路の影響で発振回路の帰還波形が歪むのを防ぐためのものである。その電圧増巾度は約 0.6 倍になっている。

緩衝増巾器の出力は、本実験に於いては、3 系統のシュミット回路、継電器駆動回路、継電器回路に送られる。各シュミット回路は各々異なった値に入力端の直流電圧がセットされているので、各々異なった入力信号電圧で動作を開始する。例えば、 $R\Omega$ の抵抗器を測定する場合、その許容誤差範囲を $\pm 5\%$ とする。1 系統 (以下 #1 と略す。他も同様) のシュミット回路は $+5\%$ 以下の抵抗値に対する信号電圧で動作し、#2 は 0% 以下の抵

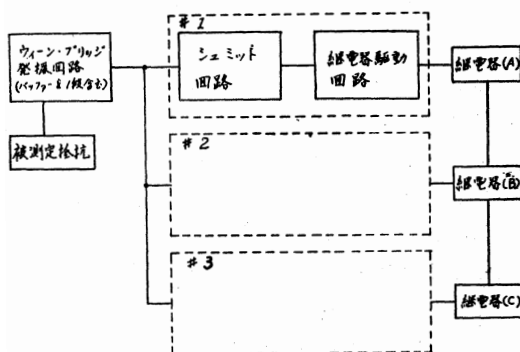
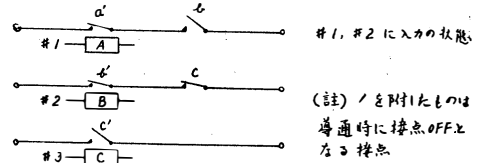


図-10 選別器としてのブロック線図

抗値で、#3は -5% 以下の抵抗値で動作する様に直流電圧をセットして置く。この様にすると $+5\%$ 以上の抵抗器に対してはいずれの回路も動作しない。 $+5\sim 0\%$ の範囲の抵抗器に対しては#1の回路のみが動作し、出力を生ずる。 $0\sim -5\%$ の範囲では#1と#2が同時に動作し、 -5% 以下では#1、#2、#3が同時に動作する。この様にしてシュミット回路での選別動作が行われるのである。

継電器回路は、本実験では図—11に示す様な、一種のマトリクス回路を構成してみた。これによると、#1のみが動作する時は、#1の継電器接点回路が閉じ、#1、#2が同時に動作する時は、#2の継電器接点回路のみが閉じる。#1、#2、#3が同時に動作の時は#3の継電器接点回路のみが閉じる様にしてみた。



図—11 本実験に用いた継電器回路

これに使用した継電器は2極双投のもので、本実験では抵抗値 $6\text{ k}\Omega$ 、動作電流 2 mA 程度のものを3ヶ使用している。

尚この継電器回路は用途により、種々の組合せが考えられると思う。

6. 実験結果

今迄各回路についての実験データを示してあるので、ここでは全体としての結果を簡単に述べる。現在迄、幾種かの抵抗器を計った結果 $\pm 0.5\%$ 迄の誤差選別が可能と思われる。唯、この程度になると現状の回路のままで是不安定で、安定に計れる範囲は $\pm 1.5\%$ 以上である。

測定し得る抵抗値は $30\ \Omega$ 以上、 $100\text{ k}\Omega$ 以下 ($R_e=2\text{ k}\Omega$)、 $300\text{ k}\Omega$ 以下 ($R_e=5\text{ k}\Omega$) 程度である。これ以上になると、被測定端が開放に近くなり、回路の R_e を測定しているのと同じになり、判定が難しくなる。

測定感度は、本実験に於いては継電器の感度に左右され、現状では継電器の感度に等しいと考えられる。

7. 後記

本実験に於いて、シュミット回路以下を3系統に別けたが、実際の作業工程で使用する際は系統数を増す必要があると思われる。この様な時は各シュミット回路相互の影響が、電源安定の問題を含んで、複雑な形で表われると思う。又、現在の回路では温度補償を考慮していないが、特に直流増巾回路は製品化するには温度補償の必要があると思われる。そしてこの様に考えるべき問題を未だ多く残しているが、一応可能の見込みがたったので報告する次第である。

参考文献

- (1) 井上・北川・若林 “CR トランジスタ発振器の一応用について”，昭37北陸支部連大
- (2) 垂井康夫編 “トランジスタの特性と回路”
- (3) 川上正光編 “トランジスタと電子回路”
- (4) 島 茂雄編 “トランジスタ回路”
- (5) マーチン著 博田五六訳 “電子回路 (下)”

(昭和37年10月30日受付)

論理回路試験装置について

井 上 浩
大 坂 幸 夫
三 日 市 政 司

Our digital computer model set

Hirosi INOUE
Yukio OSAKA
Masasi MIKAITI

In order to teach the students computer mechanisms, we made the most simple digital computer. That is to say, input circuits have two dekatrons, setting manually binary no. Full adder is made of crystal diodes and transistors, but the rest is vacuum tubes. For memory and indication of the solution, a shift register is used. This set contains some gates to be used for sum and multiplication of binary no.

1. は し が き

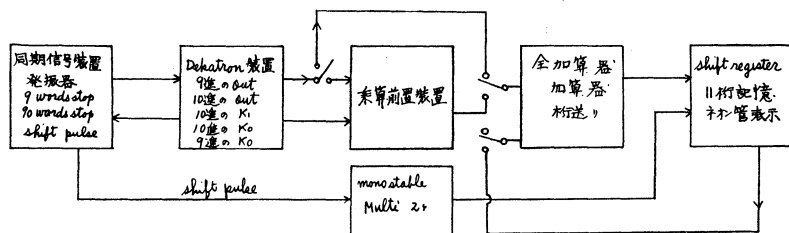
最近デジタル電子計算機，工業用データー処理装置，その他電子装置には必然的に論理回路が多く使用されている。この論理回路には and回路，or，加算器，乗算器，アキュムレータなど多種あるが，これを学生に理解させるためには相当の時間を必要とする。もし簡単な装置でこれを説明出来ればと考えて，真空管式の論理回路試験装置を計画した。

この装置は2進数字を手でセットし，二つのデカトロン出力を加算，乗算出来る様にしてあるもので，デカトロンを動かす関係上4kcのクロックパルスとした。

加算には2進10桁，乗算には2進数字で5桁と4桁の乗算を行うもので，桁数は記憶装置（この装置ではシフトレジスタをその儘用いており，この桁数は11桁）の桁数で決められるので，桁数は余り多くないが論理回路の試験の目的は達しえられると思う。計算結果も正確であるので試作した結果を報告し，何か参考となれば幸と考える。

2. 原 理 図

図—1にその原理図を示すが，それを少し詳細にすると図—2のようになる。 S_1 が加算， S_2 が乗算の時に用いられるスイッチである。加算の時にはデカトロン2つに手動で入れた2進数字を10ヶだけ出して停止する様 gate 回路があり，これが全加算器に入り，この出力はシフトレジスタに入



図—1 原 理 図

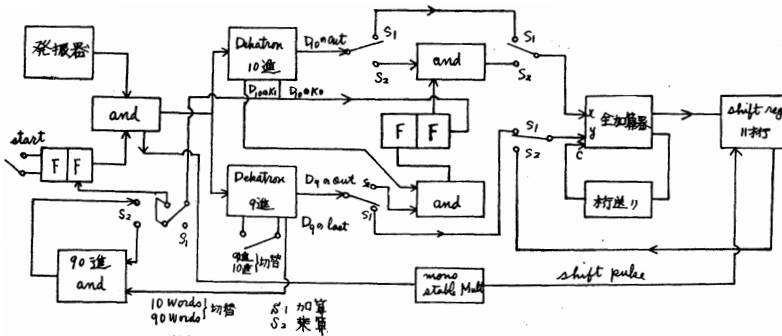


図-2 原理詳細図

る。このシフトレジスタはシフトパルスが10ヶ入るので加算の時には11桁まで表示出来る様になっている。シフトパルスは現在クロックパルスの略中央に出る様に矩形波微分によりクロックパルスを正側とするとシフトパルスは負側より取り出す様にする。加算は容易であるが乗算は少し複雑となっている。乗算は加算の繰返し動作であり、また各回乗算は夫々乗数の1桁ずつずらして行く加算であるので、被乗数は乗数より1桁多くしてあり、現在は被乗数は5桁、乗数は4桁としてある。従ってクロックパルスは90ヶ出た後に停止する様にするために2つの10進デカトロン (D_{10}) と9進デカトロン (D_9) との出力が一致した時に gate を切る様にする。この乗算は1桁毎にシフトレジスタに入るが、この結果を更に循環せしめるために全加算器へシフトレジスタの9桁目より帰還している。現在は単に2進数字の加算乗算を行うのみで、シフトレジスタに入った数字に更に加算することは出来ないが、簡単なる付加装置に依りこの様にすることが出来る。これは後に報告出来るものと思う。

3. 同期信号回路

同期信号装置は図-3に示す如き配線図に依る。デカトロンを使用するためにクロックパルスとして4kcを用いている。4kcの移相推移型CR発振器より矩形波を発生しこれでデカトロンを駆動するが、又駆動パルスとパルスの間にシフトパルスを取り出すために微分増幅回路を用いている。加算の時には S_1 のスイッチを入れてデカトロン D_{10} の10番目の K_0 より信号に依りクロックパ

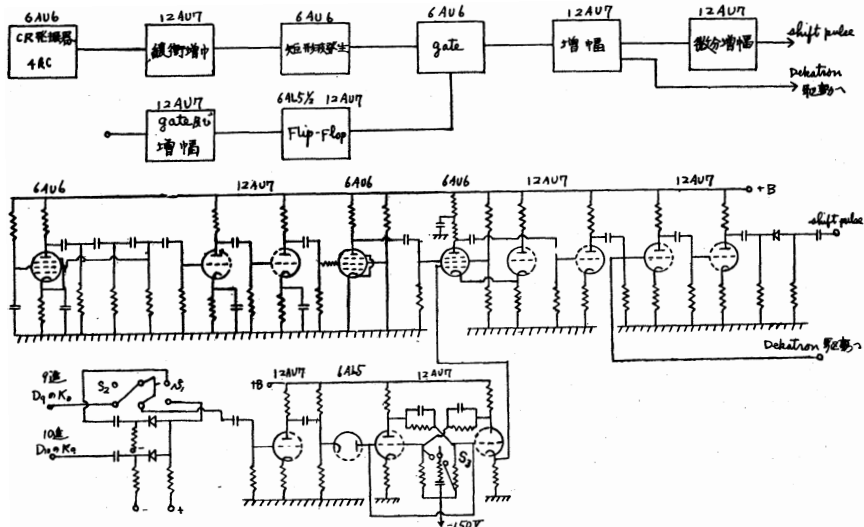


図-3 同期信号装置

ルスを切る様 gate 回路を用いている。乗算する時には S_1 のスイッチを S_2 に切替えて2つのデカトロンの出力を取り出すが、1方は10桁、他方は9桁とする。10進のデカトロンの10番目の K_0 と9進のデカトロンの9番目の K_0 との一致する時間、即ち90クロックパルスを計数すると gate は開かれてクロックパルスは切断される。 S_3 は gate 回路のスイッチであるが、デカトロンを0にセットした後スイッチを入れることに依り駆動パルスがスタートする。切れるのは前に説明した通りである。この時のシフトパルスは同様に90ヶだけ通る様になる。

4. テカトロン駆動装置 (図-4)

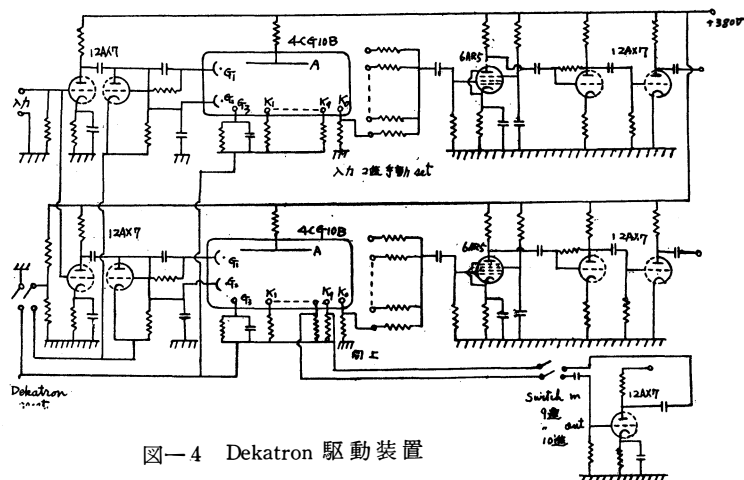


図-4 Dekatron 駆動装置

デカトロンを駆動するには 通常の増幅器を用いている。2進数字にするには 各陰極よりの出力を手で増幅器に接続して、1, 0 の信号を入れるようにする。この全陰極を増幅器に入れると出力が低下するので、増幅器の増幅度をあげて、定出力となる様振幅制限を行っている。

また乗算の時1桁ずつずらしてサンプリングするために デカトロンの1つを9進にしてやる必要がある。このためにはデカトロンの K_8 よりの出力を増幅して、出力を K_9 に接続し、負の60V以上となると K_8 の放電は直に K_9 に移ってデカトロンは9進となる。従って K_8 より出力は取り出すことは出来ない。

5. 加 算 器 (図-5)

加算器は小型にしたかったので、and, or 回路にクリスタルダイオードを使用し、一部をトランジスタ化した。二進法の入力回路は 図に示す極性にする必要上、波形修正をかねて極性反転をしている。次にクリスタルダイオード及びトランジスタで 全加算器を組立てているが、桁送りには1ビットずらすために遅延用 モノステーブルマルチを入れてある。2段の モノステーブルマルチであるが、1段はパルスの位置を決め、2段目はパルスの幅を決める。

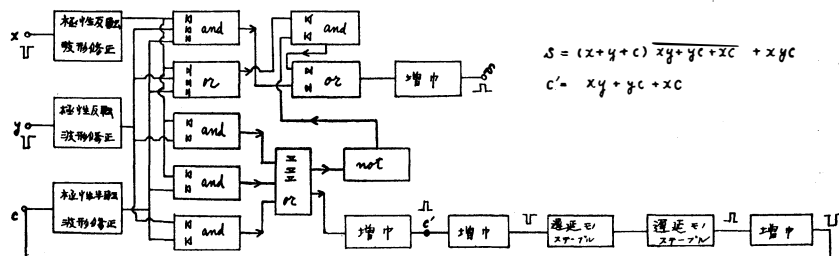


図-5 a 加算器原理図

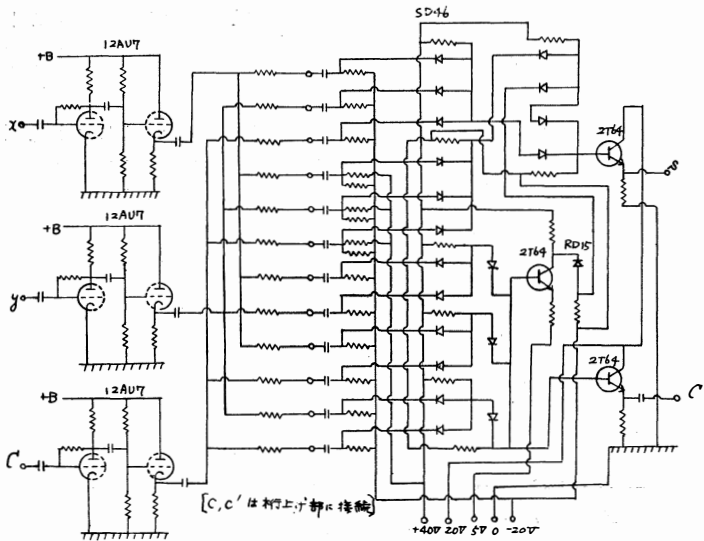


図-5 b 加算器

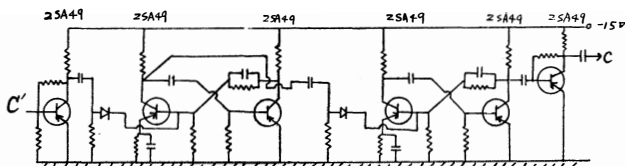


図-5 c 加算器

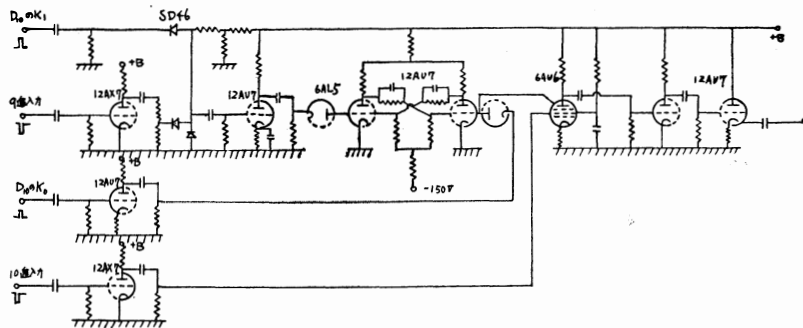


図-6

被乗数の1桁ずつを次々とサンプリングするための回路が必要である。このために D_{10} の K_1 , D_9 の出力, D_{10} の K_0 , D_{10} の出力を夫々増幅する。 D_{10} の K_1 と D_9 出力を and 回路を通して Flip-Flop を動作させ, D_{10} の K_0 でもとにもどす。この Flip-Flop の出力で D_{10} 出力を gate するようにするとよい。この時のデカトロンには2進数字で4桁と5桁だけ数字を入れて他は0にする必要があるのはシフトレジスタが11桁あるが10桁までしか使用出来ないためである。この回路を用いて乗算は次の様に行う。

図-7に示すのは入力信号 X (5桁) 及び Y (4桁) の乗算を行う各部波形を表わしており、実際には X の19の信号は1100100000 (時系列) Y の11は110100000 と入れるのであるが簡単のために最後の0の5つは省略してある。

全加算器は

x	0	1	0	0	1	1	0	1
y	0	0	1	0	1	0	1	1
c	0	0	0	1	0	1	1	1
S	0	1	1	1	0	0	0	1
C'	0	0	0	0	1	1	1	1

であるので

$$S = x\bar{y}c + \bar{x}y\bar{c} + x\bar{y}\bar{c} + xy\bar{c}$$

$$C' = x\bar{y}c + x\bar{y}\bar{c} + \bar{x}y\bar{c} + xy\bar{c}$$

$$+ x\bar{y}c + xy\bar{c}$$

となるが、これは次の関係式

$$S = (x + y + c) \cdot xy + xc + yc$$

$$+ xy\bar{c}$$

$$C' = xy + xc + yc$$

と等価であるので下の式で回路構成を行っている。

加算に要する時間は 2.7 milli sec である。

6. 乗算前置装置 (図-6)

乗算は一種の加算であるので

x	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1
y	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1
$D_{10}K_1$																	
M																	
FF出力																	
全加算 乗入のx	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0

図-7

と読み取らねばならない) が入力パルスとして来た場合を表わしている。5桁と4桁の乗算の時には9番目のFFより出力を取り出し、このレジスターを9桁の遅延回路として利用する。

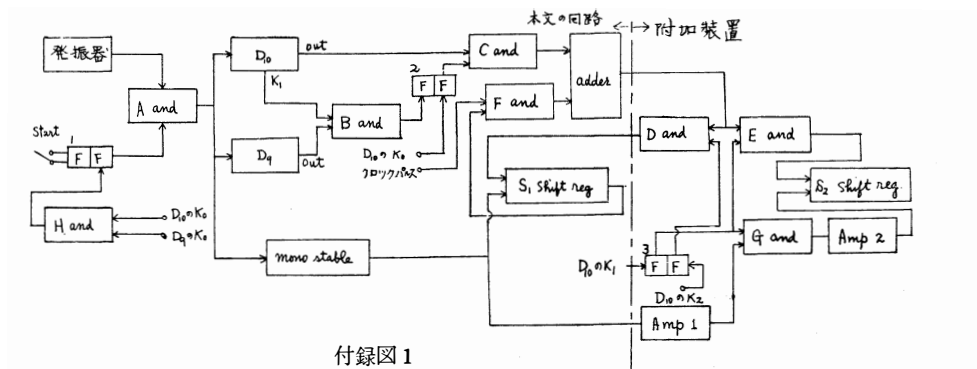
8. 結 び

試作した論理回路試験装置はデカトロンを使用した関係上真空管を用いたので少し大型となった。トランジスター化すればもう少し小型となしうる。現在故障なく動作しており、and回路, or回路, 加算器, 乗算器の教材として活用されている。乗算回路の桁数を上昇させるためにシフトレジスターのFFを21段にする予定である。また現在シフトレジスターに記憶された数字に更に数字を加算する型式にはしておらないが、これも簡単な付加装置で出来る様にする予定である。又2進数字を10進数字に変換する装置も桁数が多くなると必要となるのでこれも付加したいと考えている。Flip-Flop回路に対しては塚田一雄(現神戸工業), 長谷場孝次(現ソニー), 吉島宇一(現三菱電機), デカトロンのgateに関しては堀田昌介(現松下電器)の人々が卒業研究として取り上げた。又プリント基板, その他に関しては進野宮子嬢及び高島睦子嬢の援助を受けた。これ等の人々の労に謝意を表わす次第である。

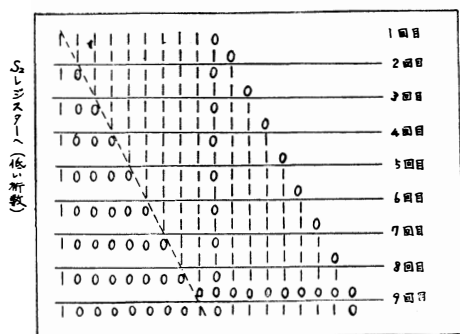
付録 1 桁数の多い場合の乗算の一つの方式

本論に於いて述べた計算に於いてはシフトレジスター11桁のため、乗数, 被乗数は5桁と4桁としてあるが、しかし乗数, 被乗数とも10桁, 9桁としておき、前の5桁, 4桁の次は0を残った桁だけ表わしておかないと、1桁ずつずらした加算が適当に行われない。従ってシフトレジスターが21桁となった時、乗数, 被乗数とも実際は10桁であるけれども見掛上20桁と見える様に、即ち10桁は実際の数値、其のほかに0を残りの桁数だけ入れておかないと、シフトレジスターより出た数字が全加算器に入る場合に問題が起こる。従ってこの場合デカトロンは20進法にせねばならない。これを10進法のデカトロンその儘で使用する方法を考えた。このためシフトレジスターは2つに分けて、1つは循環せしめるシフトレジスター、他はサンプリング記憶せしめるために使用する様にするとよい。実際にはデカトロンの陰極が D_{10} は1つ、 D_9 は2つ使用出来ないので9桁×8桁の乗算となる。

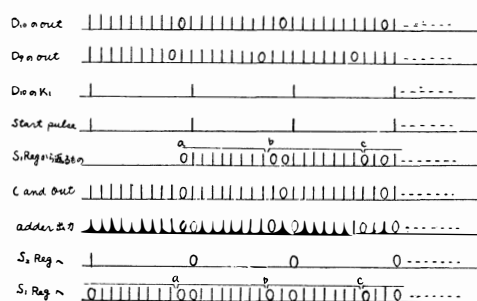
今 511×255 ($111111110 \times 11111110$) の乗算を考えると次の様になる。即ち1回目の最初の1は最低次の桁であるので、これに付加されるものは次の2回目以後にないので S_2 regに入れる。同様2回目も3回以後に加算されるものがない最低次を S_2 regに入れる。答として130305 即ち S_1 レジスターと S_2 レジスターへの分け方に注意せられたい。これを結線図に対して示して見る(付録図1)。図のFF 3が S_1 と S_2 への分岐をつかさどるもので、これに付随して、D.E.Gのand gateが必要となる。 511×255 の途中経過を表示して見ると付録図2に示した如くなる。



付録図 1



付録図 2



付録図 3

これを繰り返すと結局

S_2 regに残ったもの 100000001

S_1 regで繰返された結果 011111110

答として $\overbrace{100000001}^{S_2 \text{ reg}} \overbrace{011111110}^{S_1 \text{ reg}} = 130305$

となる。

この原理を用いると付録図 1 の点線より 右の部分を追加することに依り、本論文の装置をその儘桁数の多い数の乗算に利用する事が出来る。

付録 2 減 算 に つ い て

今、111111110 から 0010101010 の減算に於いて本装置に於いて付加すべき回路を考えて見る。
0010101010 の補数を取ると 1101010101 となるのでこれを 1111111110 に加えると

$$\begin{array}{r} 111111110 \\ + 1101010101 \\ \hline 01010101001 \rightarrow \text{最高桁の 1} \end{array}$$

となるが実際は

$$\begin{array}{r} 111111110 \\ - 0010101010 \\ \hline 1101010100 \end{array}$$

となるので前式の最高桁の1を取り 最低桁に1を加えるとよい。これを本回路で行わしめるには前の補数の加算を行い、この結果を10桁のシフトレジスターに入れてやると 0101010100となり、次に来る最高桁の1はシフトレジスターの11回目のシフトパルスにより full adderにもどって最低次の0と加算される。この時10桁目で デカトロンの出力を断にしておく。20桁目のシフトパルスによりシフトレジスターに正しい答 1101010100 が表われる。従って付加装置としては減数の補数を取ること、及びシフトレジスターの出力を乗算時と同様に 全加算器の入力に接続し、且つシフトパルスが20回出る様にしておく必要がある。(加算の時には前述の如く10回でよい)。これは最低桁に1を加算するためである。もし減算する数が 被減算数より大きい時には 最高桁(11桁目)の桁上げ信号が全加算器より出ないので答の補数をとって \ominus の数を読み取ればよい。

即ち 0010101010 より 1111111110 を減ずると補数を取り

$$\begin{array}{r} 0010101010 \\ -0000000001 \\ \hline 0010101011 \end{array}$$

実際は -1101010100 であるので答の補数を取り \ominus の符号をつければよいこととなる。即ち補数を用いたい時に11桁目の桁上げ信号のないことを明示せねばならない。

(昭和37年10月30日受付)

絶縁性液体の帯電に関する研究 (第3報)

流入帯電による油槽および油中電極の電位について の理論的考察

鳥 取 孝 太 郎

Studies on Static Electrification of Non-conductive
Liquid (part-3)

Kotaro TOTTORI

Development of electrostatic charges in tanks in which non-conductive liquids such as hydrocarbons are supplied or stirred is widely recognized as a serious hazard. In this paper the tendency of accumulation and attenuation of charges in an oil tank earthed or insulated has been described theoretically by electrical potential of an electrode in the oil in the tank to a certain degree. In the case of an oil tank earthed, this is shown by the time constant of the oil and the electrode circuit in the oil. In the case of an oil tank insulated, this is shown by the time constant of the oil, the electrode circuit in the oil and the oil tank.

1. ま え が き

既報したように注油中における油槽に対し当然予期される静電気災害の防止対策としてはある程度の研究と防災が行われているが充分とはいえない現状である。しかしこの種の研究に対し漸く G.Schön は理論的な指針を, W.M.Bustin らはその実験的なうら付を次式で与えた。石油系のような比抵抗の極めて高い油のパイプ輸送においては, パイプライン中に生ずる電荷割合, 所謂流動電流 I

$$I = TKV^{1.75} \left(I - e^{-\frac{L}{TV}} \right) \quad (1)$$

ただし T : 油の時定数 $= \varepsilon \rho$ (ρ : 油の比抵抗, $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_s$: 油の誘電率), K : パイプの直径および油との界面によって定まる係数, V : 油の流速, L : パイプの長さである。これらの事実に関連して筆者は既にトランス油, 軽油およびガソリンにつき, 汙過の有無, 流速または油温を変化せしめての給油工程に生ずる流動電流 I を絶縁油槽に流入して, その油槽の流入帯電による静電現象を油槽の電位で測定し, それ等の帯電傾向におよぼす影響を比較報告した。

本報告は (1) 式で流入帯電せしめた油槽に関し, 既報の基礎的考察を補足展開し, とくに油中電極を用いての電位測定方式による油槽中における電荷の蓄積または減衰過程に対する影響に関する理論的考察である。

2. 油槽の流入帯電に関する考察

(2.1) 流入帯電による油槽中の電荷の蓄積

シールド完全な絶縁油槽について図—1 に示す電氣的図型のように大地に対する漏洩抵抗 $R(\Omega)$, 静電容量 $C(F)$ が存在し, 槽には固有抵抗 $\rho(\Omega m)$, 誘電率 $\varepsilon(F/m)$ の油が (1) 式の流動電流

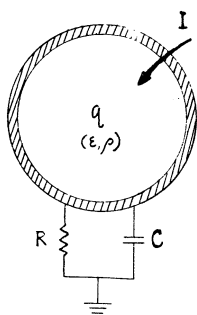


図-1

I (C/sec) で油槽は流入帯電する。簡単のため槽は導体とし、流入した油には槽内での電荷の生滅がないとする。油は誘電体であるから、この流動電流による t 秒後における油内に蓄積される電荷を q_1 (C), 槽壁に付着する電荷を q_2 (C) とし、油から槽内壁への電流 i_1 (A) と槽外壁から大地への電流 i_2 との間に次の関係が成立する。

$$\frac{dq_1}{dt} = I - i_1 \quad (2)$$

および

$$\frac{dq_2}{dt} = i_1 - i_2 \quad (3)$$

いま帯電した油の全体積を V (m³), 表面積を S (m²), その表面上任意の点の電流密度を i (A/m²) とすれば、槽壁に流れ出る全電流 i_1 は

$$i_1 = \int_S \mathbf{i} \cdot \mathbf{n} ds = \int_V \text{div } \mathbf{i} dv$$

ところでその点における電界の強さを \mathbf{E} (V/m) とすると $\mathbf{i} = \mathbf{E}/\rho$, 油の電荷密度を s (C/m³) とすると $\text{div } \mathbf{E} = s/\epsilon$ から

$$\text{div } \mathbf{i} = \text{div } \frac{\mathbf{E}}{\rho} = \frac{s}{\epsilon \rho}$$

従って

$$i_1 = \frac{1}{\epsilon \rho} \int_V s dv = \frac{q_1}{\epsilon \rho} \quad (4)$$

(2), (4)式から

$$\frac{dq_1}{dt} + \frac{q_1}{\epsilon \rho} = I$$

となる。これを解き、初期条件 $t=0, q_1=0$ を入れると

$$q_1 = q_\infty \left(1 - e^{-\frac{t}{\epsilon \rho}} \right) \quad (5)$$

ただし定常状態 $t = \infty$ では $q_1 = \epsilon \rho I = q_\infty$ となる。(5)式は t 時刻における油槽内の油中電荷の蓄積過程を示し、油槽内に存在する空間電荷を表わす。また (5)式は槽の接地の有無に関係がないので、接地した油槽の槽内の電荷の蓄積過程を示すことになる。従って 接地油槽でも流入帯電では空間電荷の存在することは当然である。

つぎに油槽の電位 v (V) は全電荷 $q_1 + q_2$ で与えられるから $v = (q_1 + q_2)/C = i_2 R$ の関係から

$$i_2 = (q_1 + q_2)/CR \quad (6)$$

すると (3), (4), (6)式の関係から次式を得る。

$$\frac{dq_2}{dt} + \frac{q_2}{CR} = I \left(1 - \frac{\epsilon \rho}{CR} \right) \left(1 - e^{-\frac{t}{\epsilon \rho}} \right)$$

これを解き、同様の初期条件を入れると

$$q_2 = I \left\{ CR \left(1 - e^{-\frac{t}{CR}} \right) - \epsilon \rho \left(1 - e^{-\frac{t}{\epsilon \rho}} \right) \right\} \quad (7)$$

となる。(7)式から槽壁に付着する電荷の蓄積過程は油槽の時定数 CR , 油の時定数 $\epsilon \rho$ で定まることになる。

従って油槽の電位 v は (5), (7)式から

$$v = (q_1 + q_2)/C = IR \left(1 - e^{-\frac{t}{CR}}\right) \quad (8)$$

となる。(8)式によって絶縁油槽の流入帯電による電位の上昇過程が測定される。また油槽の全電荷は同様に

$$q = q_1 + q_2 = CRI \left(1 - e^{-\frac{t}{CR}}\right) \quad (9)$$

となる。古くから帯電体の全電荷の測定に利用されている Faraday cage は斯様な原理に基いていることはいうまでもない。

(2.2) 流入停止による油槽中の電荷の減衰

油の流入停止による絶縁油槽については図—1の $I=0$ の場合と同様に考察する。流入停止直後の油槽の全電荷を q_0 、その時油中にある電荷を q_{01} 、槽壁に付着する電荷を q_{02} とする。そこで減衰による t 時刻における油中の電荷を q_1 、槽壁に付着する電荷を q_2 とすると、油から槽内壁への電流、 i_1 と槽外壁から大地への電流 i_2 との間に次の関係が成立する。

$$i_1 = -\frac{dq_1}{dt} \quad (10)$$

$$\frac{dq_2}{dt} = i_1 - i_2 \quad (11)$$

まず (10), (3) 式の関係から次式となる。

$$-\frac{dq_1}{dt} = \frac{q_1}{\epsilon\rho}$$

これを解き、初期条件 $t=0$, $q_1=q_{01}$ を入れると

$$q_1 = q_{01} e^{-\frac{t}{\epsilon\rho}} \quad (12)$$

となり、 t 時刻における油槽中に残留する電荷の減衰過程を示す。(12)式は同様に接地の有無に関係がないから接地油槽の槽内に残留する電荷の減衰過程を表わす。

つぎに (3), (11) および (12) 式の関係から次の式を得る。

$$\frac{dq_2}{dt} + \frac{q_2}{CR} = \left(\frac{1}{\epsilon\rho} - \frac{1}{CR}\right) q_{01} e^{-\frac{t}{\epsilon\rho}}$$

これを解き、初期条件 $t=0$, $q_2=q_{02}$ を入れると

$$q_2 = q_{02} e^{-\frac{t}{CR}} - q_{01} e^{-\frac{t}{\epsilon\rho}} \quad (13)$$

となる。

絶縁油槽の電位 v も (12), (13) 式から

$$v = (q_1 + q_2)/C = (q_0/C) e^{-\frac{t}{CR}} \quad (14)$$

となる。従って絶縁油槽の電位の時間的減衰過程が測定される。また油槽の全電荷 q の減衰過程も (14) 式から

$$q = q_0 e^{-\frac{t}{CR}} \quad (15)$$

となり、油槽の時定数に従って減衰する。

3. 油中電極について

油槽中の帯電現象を測定するため、まず図-2に示すように油槽中に電極を挿入して油中の電位を測定する方式を試みたので、その方式について考察する。使用した集電式電位計は空気イオン結合により電位を指示する機構であるため、電極の電位を再現すべき絶縁した導体測定板を必要とする。本報告では後報(第4報)するように測定板を絶縁するにはポリエチレンのテープで空中に吊したが現場測定ではパラフィン板を用いた。いずれにせよ絶縁の完全なことは望ましいが限界があり、従ってこれら一連の電極回路には対地漏洩抵抗 R' と静電容量 C' が存在する。その電気的図型を図-3に示す。

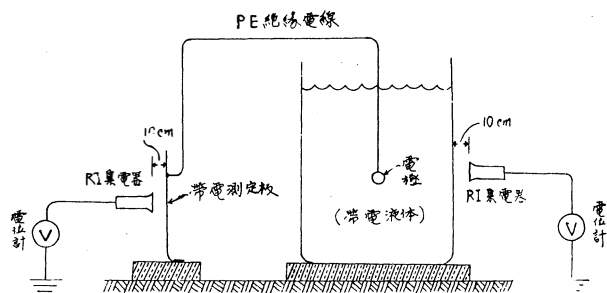


図-2

さて油槽中の油は誘電体であるから、油中の閉曲面上の電界 $E(V/m)$ は静電的に内部の電荷量によって定まる。この閉曲面の内部の一点から絶えず一定量の電荷量が供給されつづけて全体の電位分布が定常状態に達している場合では、この点から周囲の槽壁に向って絶えず一定の電流密度 $i(A/m^2)$ が流れつづける。この量は流入量に等しく、かつ槽から大地への電流もまたこれに等しい。するとこの閉曲面内の一点 P と槽壁との電位差 Δv は

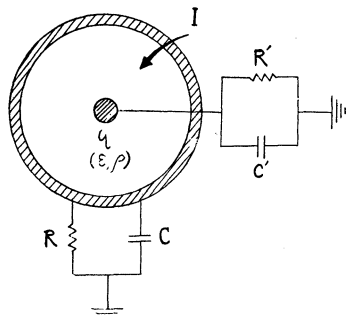


図-3

$$\Delta v = \int_P^{\text{壁}} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = \int_P^{\text{壁}} i\rho \cdot d\mathbf{l}$$

従って i および ρ が一定ならば Δv は一定であり、この値は槽を接地するか否かに無関係である。

つぎに油槽中の測定用油中電極の電位について考察する。電極が完全に絶縁されている場合には、この電極への電流の出入がないので電極の電位はその場所の電位に等しかるべきである。しかし上述したようにその絶縁にも限度があり、測定電極回路の支持による大地との間に漏洩抵抗 R' 、静電容量 C' が存在するので、電極の電位 v' は電極への流入電流 i と R' および C' とによって決まる。まず電極へ流れ込む電流 i は槽内の電荷密度の分布によって定まる電位 v と電極の電位 v' との差に比例するものと一応考察する。この抵抗的な次元の比例定数 r を電極係数と仮称する。この電極係数 r は電極周辺の電荷密度、その移動度、電極の表面積、油との接触抵抗などによって定まるものと考えられる。(目下実験検討中)。すると槽壁の電位が零である接地油槽では $\Delta v = v$ で $v - v' = ir$ となる。また槽壁の電位 v'' である絶縁油槽では $\Delta v + v'' = v$ で $v - v' = \Delta v + v'' - v' = ri$ となるべきである。そこで Δv は油槽内の全電荷量 q に比例すると仮定し、便宜上接地油槽と絶縁油槽の二つに分けて、油中における電極電位を考察する。ただし本実験に使用する供試槽では油面に対し油中の電極位置を不変とするため、油面一定の場合についての考察である。

3.1 接地油槽の場合

油槽に帯電した油が流入する場合、上述したような供試槽の関係上油面を一定とする。そのため供試槽では流入速度と同じ速度で一方から流出するので、油によって運ばれた電荷の一部分は油と

共に排出するであろうが、全電荷に対し僅少と見做して、まず油槽中に蓄積される電荷について考察する。

いま t 時刻において電極へ流れ込む電流を i 、電極回路に蓄積される電荷を q' 、大地への漏洩電流を i' 、電極を挿入する前のその点の電位を v 、電極の電位を v' とすれば次の関係が成立する。

$$\frac{dq'}{dt} = i - i', \quad q' = C'v', \quad v' = i'R', \quad v - v' = ri \quad (16)$$

ただし R' ：電極回路の漏洩抵抗 (Ω)、 C' ：その静電容量 (F)、 r ：電極係数 (Ω) とする。この場合電極が存在する点における真の電位は上述の仮定に従って (5)式より

$$v = \Delta v = kq = k\varepsilon\rho I \left(1 - e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}}\right) \quad (17)$$

とする。ただし、 k はその位置によって定まる比例定数 (F^{-1}) である。

すると (16), (17)式から次式を得る。

$$C' \frac{dv'}{dt} + \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right)v' = \frac{k\varepsilon\rho I}{r} \left(1 - e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}}\right) \quad (18)$$

これを解き、初期条件 $t=0, v'=0$ を入れると

$$v' = v'_\infty \left\{ 1 - \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon\rho} - \frac{1}{C'R_0}} \left(\frac{e^{-\frac{t}{C'R_0}}}{\varepsilon\rho} - e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}} \right) \right\} \quad (19)$$

ただし R_0 は $1/R_0 = 1/r + 1/R'$ とおき、 v'_∞ は $t \rightarrow \infty$ のとき $v' = v'_\infty = k\varepsilon\rho R_0 I/r$ とする。

なお (19)式の第2項は $\varepsilon\rho = C'R_0 = \xi$ の場合は

$$\lim_{\varepsilon\rho \rightarrow C'R_0} \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon\rho} - \frac{1}{C'R_0}} \left(\frac{e^{-\frac{t}{C'R_0}}}{\varepsilon\rho} - e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}} \right) = \left(1 + \frac{t}{\xi} \right) e^{-\frac{t}{\xi}}$$

となるので (19)式は

$$v' = v'_\infty \left\{ 1 - \left(1 + \frac{t}{\xi} \right) e^{-\frac{t}{\xi}} \right\}$$

となる。

つぎに油の流入を停止した場合についても同様の仮定を与えて電極電位を求める。この場合は油槽中の油量に増減なく、油面も変らない。便宜上流入停止する直後の全電荷量は定常量 $q_\infty = \varepsilon\rho I$ に達したものとすると、この全電荷量は(13)式に従って減少する。すると t 時刻における電極の位置する点の真の電位 v は

$$v = kq = kq_\infty e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}} = v'_\infty e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}} \quad (20)$$

となる。すると (16), (20)式から(18)式を求めたと同様の手続きを経て電極電位 v' を求めると

$$v' = v''_\infty \left\{ e^{-\frac{t}{C'R_0}} - \frac{1}{C'r} \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon\rho} - \frac{1}{C'R_0}} \left(e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}} - e^{-\frac{t}{C'R_0}} \right) \right\} \quad (21)$$

となる。ただし初期条件は $t=0, v' = v''_\infty$ である。

また r, R' の関係は明らかではないが、 $r \ll R'$ とすると $R_0 \rightarrow r$ 、 $r \gg R'$ とすると $R_0 \rightarrow R'$ となるので(21)式は

$$r \ll R' \text{ の場合, } v' = \frac{v''_{\infty}}{\frac{1}{\varepsilon\rho} - \frac{1}{C'r}} \left(\frac{e^{-\frac{t}{C'r}}}{\varepsilon\rho} - \frac{e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}}}{C'r} \right) \quad (22)$$

$$r \ll R' \text{ の場合, } v' = \frac{v''_{\infty}}{\frac{1}{\varepsilon\rho} - \frac{1}{C'R'}} \left(\frac{e^{-\frac{t}{C'R'}}}{\varepsilon\rho} - \frac{e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}}}{C'R'} \right) \quad (23)$$

となる。なお、 $C'r$ または $C'R' = \varepsilon\rho = \xi$ の場合も(22)および(23)式は次式となる。

$$v' = v_{\infty} \left(1 + \frac{t}{\xi} \right) e^{-\frac{t}{\xi}}$$

なお後報する供試槽の実測から推定すると、油および電極の時定数の関係において、電極係数 r はまだ明らかでないが、 $\varepsilon\rho \ll C'R'$ の関係があるので、 $\varepsilon\rho \ll C'R_0$ とすると t が相当大きいと $e^{-t/C'R_0}$ に比べ $e^{-t/\varepsilon\rho} \rightarrow 0$ となる。従って油面を一定とする接地供試槽の流入帯電過程での(19)式は

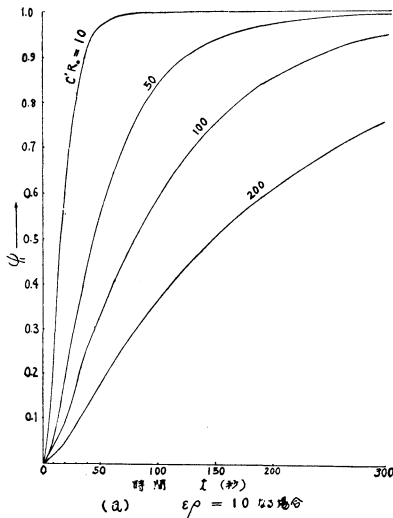
$$v'/v_{\infty} \simeq 1 - e^{-\frac{t}{C'R_0}} \quad (24)$$

となる。また流入停止による減衰過程での(22)または(23)式は

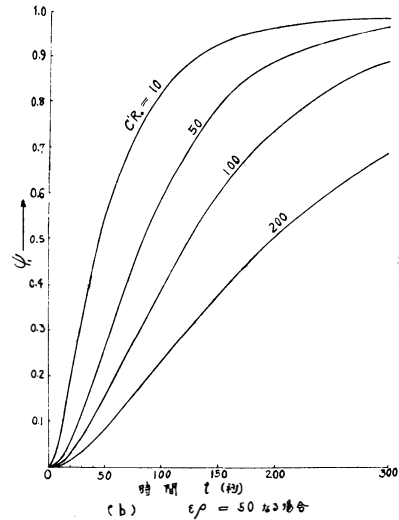
$$v'/v'_{\infty} \simeq e^{-t/C'r'} \text{ または } v'/v'_{\infty} \simeq e^{-t/C'R'} \quad (25)$$

となる。すると接地供試槽の油中電極の電位は最終的には電極回路の時定数によって定まることになる。

以上接地油槽中の電極電位を一応電極回路および油の時定数の函数として表わしたが、それらの時定数の関係を図示する。図示の便宜上、まず流入帯電による(19)式では $\varphi_1 = v'/v'_{\infty}$ とすると φ_1 は油および電極回路の時定数 $\varepsilon\rho$ および $C'R_0$ の函数として表わされる。第4図は油の $\varepsilon\rho$ に対する電極回路の $C'R_0$ のおよぼす影響を φ_1 で示した例である。また同様に流入停止による減衰過程も(22)または(23)式では $\varphi_2 = v/v_{\infty}$ で φ_1 と同じ値を用いて第5図に示す。



図—4 (1)



図—4 (2)

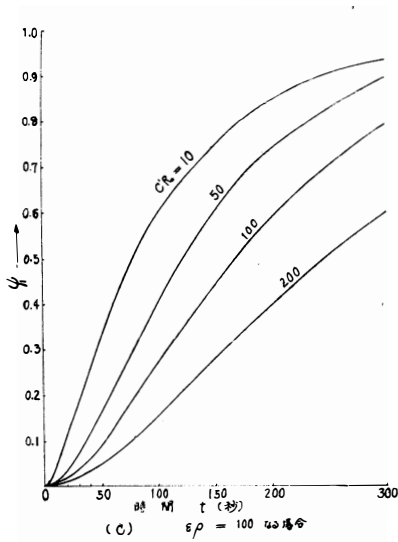


図-4 (3)

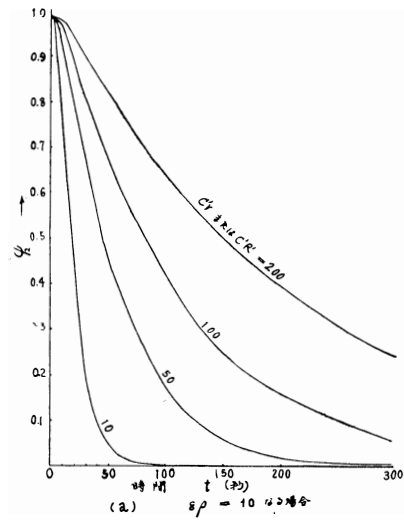


図-5 (1)

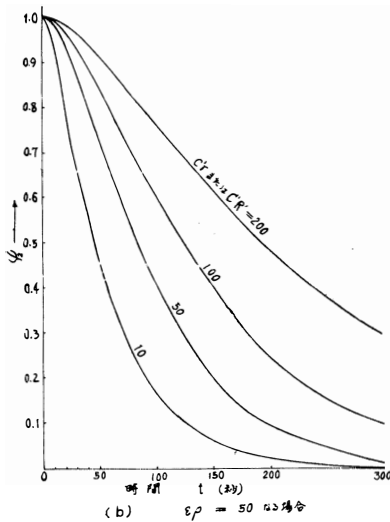


図-5 (2)

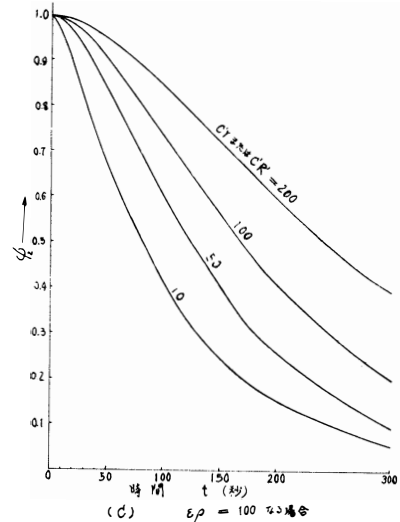


図-5 (3)

3.-2 絶縁油槽の場合

供試槽が絶縁されている場合は槽の電位の油中電極の電位におよぼす影響を考慮すべきである。前掲したように油面一定としての油の流入帯電の場合について考察する。供試槽に電極を挿入する前後の電位を v , v' , 槽からの電位差を Δv , 槽壁の電位を v'' とすると $v = \Delta v + v''$ であるから

$$v - v' = \Delta v + v'' - v' = ri \quad (26)$$

然るに前掲の仮定により(5)式から $\Delta v = kq = k\epsilon\rho I (1 - e^{-\frac{t}{\epsilon\rho}})$, (9)式から $v'' = IR(1 - e^{-\frac{t}{CR}})$ である。ただし R は油槽の漏洩抵抗, C はその大地容量である。すると(16), (26)式から次式を得る。

$$C' \frac{dv'}{dt} + \frac{v'}{R_0} = \frac{k\varepsilon\rho I}{r} \left(1 - e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}}\right) + \frac{RI}{r} \left(1 - e^{-\frac{t}{CR}}\right) \quad (27)$$

これを解き、初期条件を入れると

$$\begin{aligned} v' = k\varepsilon\rho \frac{IR_0}{r} \left\{ 1 - \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon\rho} - \frac{1}{C'R_0}} \left(e^{-\frac{t}{C'R_0}} - e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}} \right) \right\} \\ + R \frac{IR_0}{r} \left\{ 1 - \frac{1}{\frac{1}{CR} - \frac{1}{C'R_0}} \left(e^{-\frac{t}{C'R_0}} - e^{-\frac{t}{CR}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (28)$$

となる。また $\varepsilon\rho = CR = C'R_0 = \xi$ なる特例では(28)式は

$$v' = \frac{IR_0}{r} (k\varepsilon\rho + R) \left\{ 1 - \left(1 + \frac{t}{\xi}\right) e^{-\frac{t}{\xi}} \right\}$$

となる。

つぎに油の流入を停止した場合も(27)式において(12)式から $\Delta v = kq = k\varepsilon\rho I e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}}$, (14)式および $q_0/C = IR$ として $v'' = IR e^{-\frac{t}{CR}}$ として、前掲同様の手続を経て v' を求めると

$$\begin{aligned} v' = k\varepsilon\rho I \left\{ e^{-\frac{t}{C'R_0}} - \frac{1}{C'r \left(\frac{1}{\varepsilon\rho} - \frac{1}{C'R_0} \right)} \left(e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}} - e^{-\frac{t}{C'R_0}} \right) \right\} \\ + RI \left\{ e^{-\frac{t}{C'R_0}} - \frac{1}{C'r \left(\frac{1}{CR} - \frac{1}{C'R_0} \right)} \left(e^{-\frac{t}{CR}} - e^{-\frac{t}{C'R_0}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (29)$$

となる。ただし初期条件 $t=0$, $v' = \Delta v + v'' = k\varepsilon\rho I + IR$ とする。また(29)式の r , R' の関係に前掲したような条件を用いると次式となる。

$$\begin{aligned} r \ll R' \text{ の場合, } v' = \frac{k\rho\varepsilon I}{\frac{1}{\varepsilon\rho} - \frac{1}{C'r}} \left(e^{-\frac{t}{C'r}} - e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}} \right) \\ + \frac{RI}{\frac{1}{CR} - \frac{1}{C'r}} \left(e^{-\frac{t}{C'r}} - e^{-\frac{t}{CR}} \right) \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} r \gg R' \text{ の場合, } v' = \frac{k\varepsilon\rho I}{\frac{1}{\varepsilon\rho} - \frac{1}{C'R'}} \left(e^{-\frac{t}{C'R'}} - e^{-\frac{t}{\varepsilon\rho}} \right) \\ + \frac{RI}{\frac{1}{CR} - \frac{1}{C'R'}} \left(e^{-\frac{t}{C'R'}} - e^{-\frac{t}{CR}} \right) \end{aligned} \quad (31)$$

なお, $C'r$ または $C'R' = \varepsilon\rho = \xi$ のときも(30), (31)のいずれも

$$v' = I(k\varepsilon\rho + R) \left(1 + \frac{t}{\xi} \right) e^{-\frac{t}{\xi}}$$

となる。

この絶縁供試槽の場合も $\varepsilon\rho \ll CR$ の関係を入れると, t が相当大きいとき注油の場合の(27)式は次

式となる。

$$C' \frac{dv'}{dt} + \frac{v'}{R_0} = \frac{k\epsilon\rho I}{r} + \frac{RI}{r} \left(1 - e^{-\frac{t}{CR}}\right)$$

これを解き、初期条件を入れ便宜上 $C'R_0 \rightarrow C'R'$ とし、 $C'R' \ll CR$ の関係があれば電極電位 v' は

$$v' \simeq R_0 I / r \{k\epsilon\rho + R(1 - e^{-t/CR})\} \quad (32)$$

となる。また $k\epsilon\rho$, R の関係は明らかではないが、 $k\epsilon\rho \ll R$ とすると(32)式は次式となる。

$$v' \simeq R_0 RI / r (1 - e^{-t/CR}) \quad (33)$$

注油停止の場合も同様の仮定を与えると上記と同様の手続を経て次式を得る。

$$v' \simeq R_0 I / r \{R\epsilon\rho + R e^{-t/CR}\} \quad (34)$$

また同じく $k\epsilon\rho \ll R$ とすると(34)式は

$$v' \simeq R_0 I / r e^{-t/CR} \quad (35)$$

となる。従って絶縁油槽での電極電位は最終的にはその油槽の時定数によって定まることになる。

4. 結 論

以上油槽の帯電現象に関し、帯電した油の流入または停止した油槽の接地または絶縁した場合について、油槽中における電荷の蓄積または減衰する過程を、油槽または油中電極の電位として理論的に油、電極回路または油槽の時定数の函数として一応導き出した。

しかしまだ考察も大まかであり、数多くの未知の問題事項があるが、一応油槽中における静電現象を捕捉する足掛りを理論的にある程度明確化した。

終りに当り本文完成に際し名古屋大学教授上田実氏より終始適切なる御教示を、本学教授森光三氏の有益なる御助言に対し謹んで深甚なる謝意を表する次第である。

文 献

- | | | |
|------------|-------------------------|--------|
| (1) 鳥取, 浦山 | : 第6回静電気研究発表会 (10) | 昭36—5 |
| (2) 鳥取 | : 電気連大 (788) | 昭37—4 |
| (3) 鳥取 | : 第7回静電気研究発表会 (9) | 昭37—5 |
| (4) 鳥取 | : 電気北陸連大 (14) (15) (16) | 昭37—10 |

(昭和37年10月31日受付)

絶縁性液体の帯電に関する研究 (第4報)

流入帯電または人工帯電による油中静電現象の観測

鳥 取 孝 太 郎

Studies on Static Electrification of Non-conductive
Liquid. (part-4)

Kotaro TOTTORI

This paper is the report of some comparisons and studies based on the theory informed on the 3rd Report in this Bulletin.

At the same time it is the report that by producing the suitable experimental device measuring the electric potential of the test oil tank and the electrode in the oil, the observation of inflowing electrification (electrification of oil in a tank by inflowing of charged oil described already) and artificial electrification (electrification of oil in a tank in which the oil itself is charged by supply of DC high voltage directly or indirectly) has resulted in.

1. ま え が き

前掲第3報では流入帯電による油槽の帯電現象に関し、帯電した油の流入又は流入停止した油槽が接地又は絶縁された場合について、油槽中に於ける電荷の蓄積又は減衰する傾向に対し、特に油中電極による電位の測定方式に対する影響について一応理論的考察を試みた。

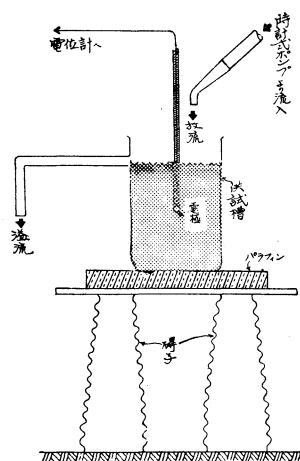
本報告は適当な実験槽を試作して、槽及び油中電極の測定電位によって、実際の流入帯電と印加直流高圧による油の人工帯電との比較を試みて前掲流入帯電機構考察の緒をつかもうとするものである。従って油中に挿入した電極及び槽の電位の観測を主体とし、第3報で述べた理論式に基いてのある程度の比較を行い、試みた若干の考察を報告する。ただし本報告では流入又は人工帯電電源をoffした減衰過程に於ける帯電現象に対する観測比較を主として行った。

2. 実験装置とその電気的特性

試作した実験装置の概要は図—1に示すように3個の波形碍子上にベークライト板をのせ、その上にパラフィン板2枚を重ね18ℓ容量石油缶をのせ供試槽とした。又測定電極にはポリエチレン被覆電線の先端に各種の直径の鋼球を取りつけて使用した。ただし本報告については一部をのぞき殆んど3/16"球を付したものを使用した。流入帯電の場合には一定量の油を循環して油面を一定とする必要上供試槽の上部に溢流口を設けた。油の流入は時計式ポンプによって、その上部より直接注入した。時計式ポンプは営業用ガソリンスタンドの計量装置として広く普及されている型式で、この装置には5内至10micron程度の汙過紙を使用する汙過装置を自蔵し、既報(第2報)の実験結果から見ても、流入帯電を得る帯電発生装置として利用され得る。

油槽及び油中電極の測定方法も図—1に併示したように可及的に同時観測を行うようにした。使

用した2個の電位計は既報の集電式電位計（春日電機製）で、RI集電器（RaD）を用いた抵抗分圧式である。その測定範囲は $\pm 60\text{KV}$ で、付属の記録計は無摩擦放電式である。なお電位計の過渡応答時間は1秒位であり、除電効果は実用上さしつかえない程度に押えてある。電位の測定には集電式電位計を用いるため適当な測定板を必要とする。油槽の電位測定には供試槽自体が角型であるためその側面を測定板とした。油中電極の電位測定にはこれに接続するリード線、所謂電極回路の他端に絶縁した測定板が必要である。元来電極が完全に絶縁されている場合にはこの電極への電流の出入がないので、電極の電位はその位置における電位に等しい。しかし従来測定板の絶縁にはパラフィン板を使用したのが、本装置では測定板をハイゼックスポリエチレンテープによって四方より緊縛して宙ぶりの恰好で固定した。

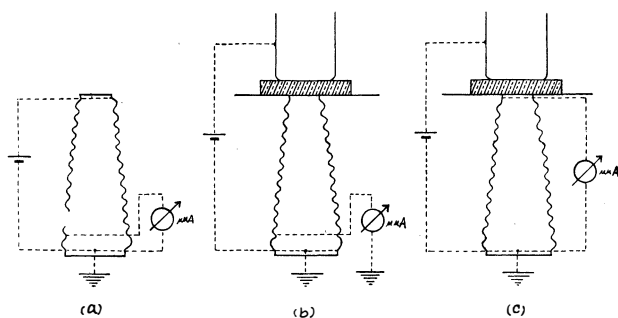


図—1

さて油槽の帯電現象に関し第3報では、流入帯電による接地油槽中での電荷の蓄積又は減衰過程は油、電極回路の時定数の函数として、又同様に絶縁油槽についても油、電極回路及び油槽の時定数の函数として一応導びき出した。しかしそれらの理論式に於いては多くの解明すべき未知項があり、以下述べる測定値と充分比較検討する段階に達していないので、一応第3報に述べた略等式を用いる。即ち一般にこの種測定装置では油の時定数は電極回路又は槽の時定数よりも遙かに大きい。すると比較的長時間を経た最終的過程に於ける電位は絶縁油槽では絶縁槽の時定数で、また接地油槽では電極回路の時定数で定まることが示した。従って本報告は一応減衰過程における曲線の時定数で比較検討するので、まず実験装置の電気的特性即ち槽、電極回路または油の時定数を測定する必要がある。

さてこの実験装置の電気的特性の測定であるが元来油の時定数を支配するものは油の比抵抗であり、絶縁油槽及び電極回路の時定数を支配するものは漏洩抵抗である。しかし、それらの測定方法には従来種々の方法もあるがさらに検討すべき諸点があるので、 $\mu\mu$ アンメーター（武田理研製）及びQメーター（横河製）などを用いて下記のような実用的測定方法を用いた。

まず供試槽支持台の漏洩抵抗の測定は図—2に示す方法で試みた。まず碍子については同図(a)で示すように碍子最上辺のひだを銅線（2mm ϕ ）にて縛ってそれらの碍子三本一括し、最下辺のひだ



図—2

の針金とアース間に $\mu\mu$ アンメーターを挿入し、最上辺とアース間にメーター自蔵の100V電源を接続してその電圧、電流の比により碍子一本分の抵抗を求めた。次に装置全体については同図(b)に示すように同様の方法でパラフィン板上の空缶とアースとの間に電圧をかけて装置全体の抵抗を求めた。またパラフィン板については同図(c)に示すように空缶とアースとの間に電

圧をかけ、碍子最上辺の針金とアース間に $\mu\mu$ アンメーターを挿入してパラフィンの抵抗を求めた。それらの測定結果を表—1に示す。すると碍子の漏洩抵抗は $10^{12}\Omega$ 、パラフィン2枚のそれは $10^{13}\Omega$ 、装置全体では $10^{13}\Omega$ のオーダーを示し、漏洩抵抗はアルコール等で碍子を清拭すると多少増加するが、殆んどパラフィンで保持されていることが当然のことながら判明した。

次に支持台の静電容量の測定には支持台上の供試槽に Q メーターを接続し周波数 30kc (Q メーター自蔵発振器の最低周波数) で測定したところ 30pF の値を得た。供試槽の底面積を対向面積とする平板空気コンデンサーとして概算すると約 10pF となる。測定リード線の影響を考慮し、支持台の静電容量を一応 20pF とする。

まず図-3 に示すように支持台上の油入供試槽の油中

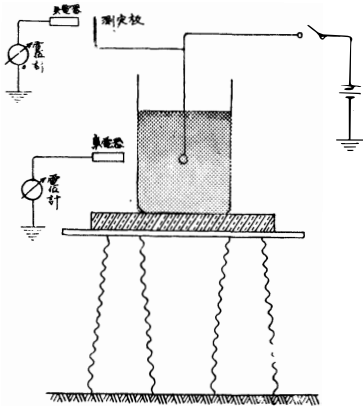


図-3

中心 (この缶は油流入の時循環を必とするため上部に溢油中があるため底面より 20cm の高さまで油を貯え

られ、従って中心とは底面より 10cm の高さにある) に吊るした小球 (3/16" 球で油中電極も兼ねる) に直流電圧 + 10kV を印加し off した時の電位の減衰過程の観測記録を図-4 に示す。同図〔1〕中に絶縁台とあるは支持台上の空缶に 10kV を印加し off してからの漏洩即ち台の減衰過程を示すもので、10kV の $1/e$ の電位になるまでの時間即ち時定数を求めると約 1000 秒程度となった。然るに上記実測による

表-1

測定	電流 (A)	漏洩抵抗 (Ω)
a (1)	0.11×10^{-9}	10^{12}
" (2)	0.09×10^{-9}	1.4×10^{12}
b (1)	2×10^{-12}	5×10^{13}
" (2)	2.1×10^{-12}	4.8×10^{13}
" (3)	2.5×10^{-12}	4×10^{13}
c (1)	1×10^{-11}	1×10^{13}
" (2)	0.3×10^{-11}	3×10^{13}
" (3)	0.2×10^{-11}	5×10^{13}

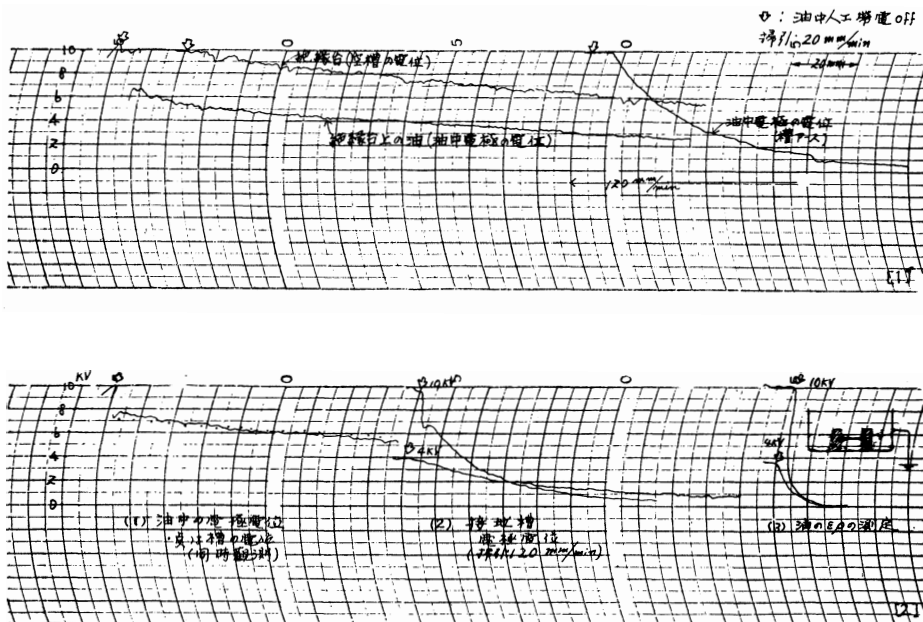


図-4

支持台即ち漏洩抵抗 R を $5 \times 10^{13} \Omega$ 、静電容量 C を 20pF としての時定数 $CR=1000$ 秒 即ち約 16 分となるので、この減衰過程で求めた観測値と一致していることがわかる。なお支持台の性質即ち表面漏洩の状態は日々の気象条件により変動するので、毎回の実験の都度測定を試みる必要がある。

同図〔2〕は〔1〕と同様の事のくり返しであるがその右端の図は油の時定数 ($\epsilon\rho$) の測定法を

図示したもので油中に沈めた 平行金属板間に直流を印加して、これの減衰曲線の時定数を得る方法⁽¹⁾を採用し、その時の減衰過程を示したもので、 $\epsilon\rho$ は10秒内外の値を示し、 ϵ_s を2とすると $\rho=10^{13}\Omega\text{cm}$ となり、使用した油は市販の軽油で従来指示されている比抵抗と大体一致した。

次に上記油に直流高圧を直接油中に印加しての人工帯電による絶縁支持台(空槽)並に絶縁油槽、接地油槽中の電極の各電位の減衰過程に於ける時定数を求めたのが 表—2である。ただし比較値は上記した略等式による値であり、接地油槽の電極

表—2

接 地 油 槽		絶 縁 油 槽	
測 定 値	比較対値	測 定 値 (油入)	比 較 値 (空槽の時定数)
15秒	10秒*	350~600秒	1000秒

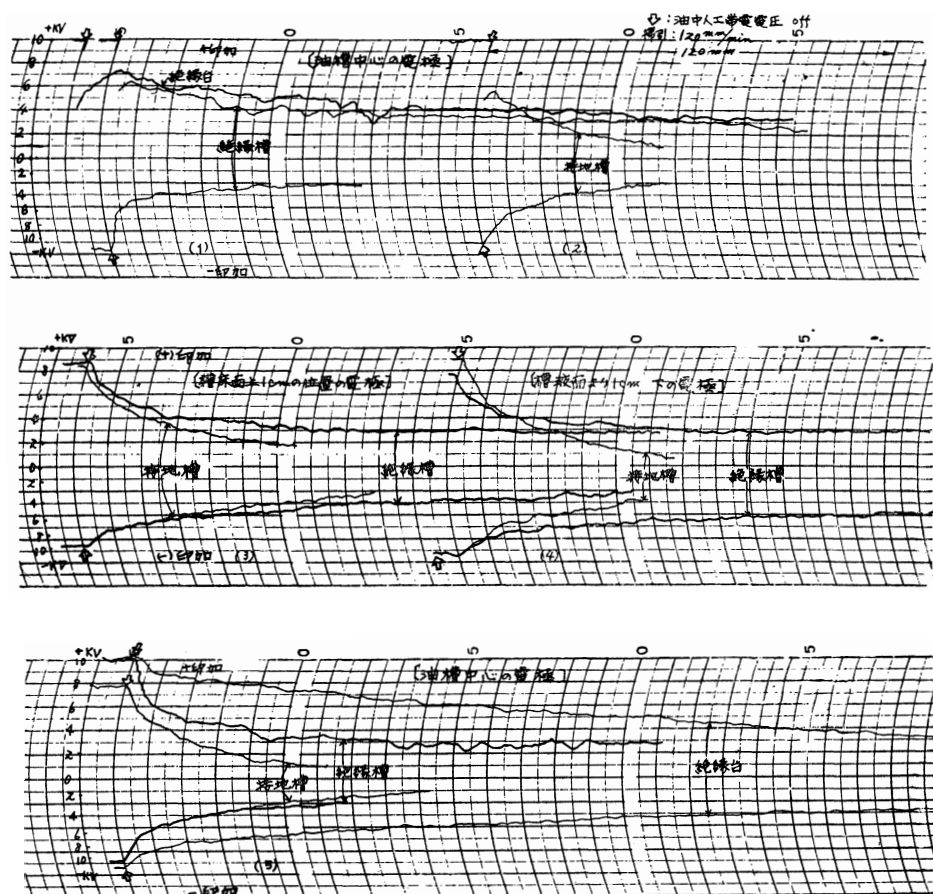
* 油の時定数測定法による

off の直後、誘導の原因か、急激な電位の変動(以下 spike と呼ぶ)の生ずることがあるので注意する必要がある。

3. 人工帯電による油の帯電現象

3.1 直接人工帯電

供試槽の油中電極に正、負の直流電圧を直接印加して、油を帯電せしめた直接人工帯電方法で、



図—5

この方法は前述した図—3に示した通りである。図—5はその減衰過程に於ける観測記録例である。

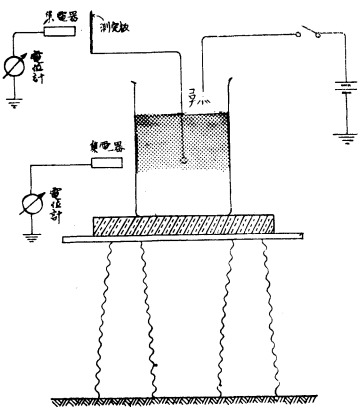
同図(1)の絶縁槽とあるは支持台上の空缶に電荷を与えた時の減衰過程で所謂空槽の時定数を示す。又(1)(2)は絶縁槽及び接地槽中心の電極電位を示す。なお(1)(2)には off した際に spike が現われ、(5)は注意深く行った結果を示す。表—3 は直接電圧印加の電極位置を変えた場合のこれ等の記

表—3

電 極 位 置	中 央 床 上 1cm				中央床上 1cm		比較値
	印 加 電 圧 極 性	+	-	+	-	+	
絶 縁 油 槽(秒)		195	120	195	270	180	200
接 地 油 槽(秒)		12	15	15	35	20	10*

録により各々電極の減衰時定数を求めた結果である。これらの実測値と比較値とを比べると絶縁油槽については割合によく一致するが、接地槽については多少の差違がある。ただし比較値では前述したように測定電極の時定数は絶縁油槽では 200秒（後述するが供試槽を空缶としての測定電極の減衰曲線の時定数）とし、接地油槽では一応油の時定数を求めた方法による値を以て比較した。

3. 2 間接人工帯電



図—6

供試槽の油に帯電させるのに油中電極とは別に図—6に示すように油面上適當距離を隔て直流高圧によるコロナ放電を発生せしめる間接人工帯電方法を試みた。図—7は油面上 1cm の中央に針をおきコロナを発生せしめ槽電極の減衰過程を観測した記録である。ただし針には正負の直流約 17kV～42kV の電圧を印加してコロナを発生させ、油槽の電位が略 10kV になる様にした。

同図(2)は油面コロナ電圧を印加した時の槽の電位の上昇及びコロナ off 後の経過を記

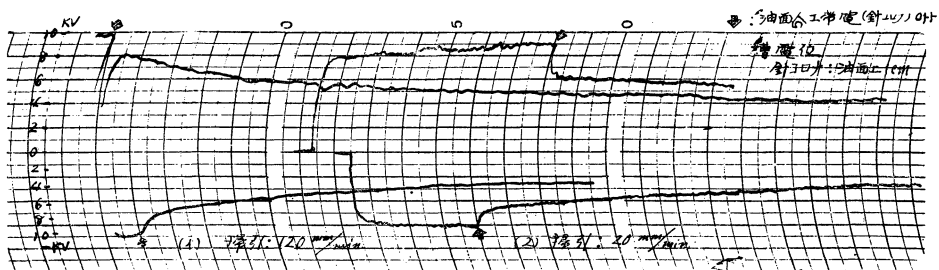
表—4

放 電 極 性	実 測 値	比 較 値
＋コロナ(秒)	570	(推定) 1000
－コロナ(秒)	420	(推定) 1000

録したものである。(1)は off 後の経過を掃引速度 120mm/min と早めて記録したものである。表—4はこれらの記録により絶縁槽の減衰時定数を求めた結果で、実測値と比較値に多少の差違を示した。

図—8は図—7と同じ状態でただ油面上 5mm, 1cm, 2cm の3ヶ所でコロナを発生させた時の帯電の経過を調べるため、槽及び電極の電位の観測を同時に試みたものである。

同図の(1)、(2)及び(3)はそれぞれの距離においてコロナを発生させたときの槽及び電極の電位の変



図—7

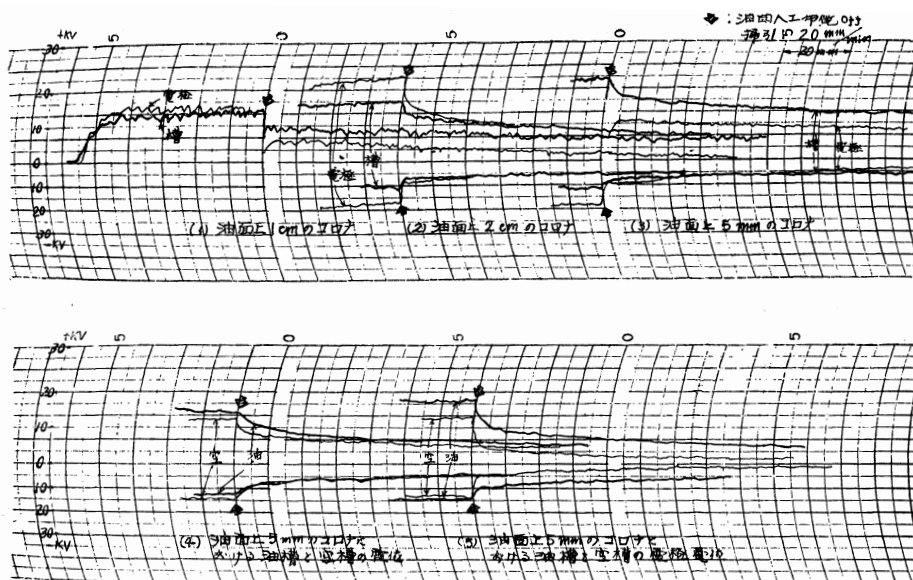


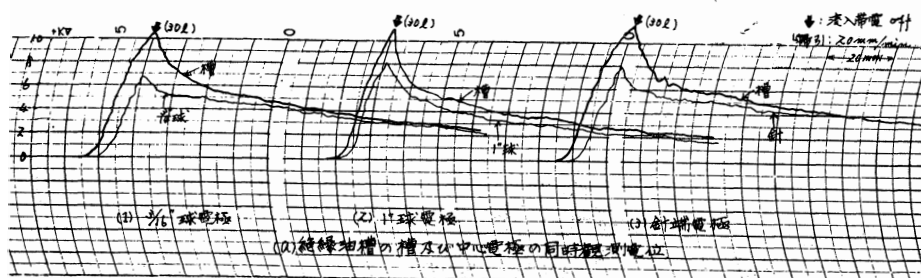
図-8

化の過程を示すもので、コロナ電圧は上記同様 17kV～24kV の範囲内でいずれの場合も槽の電位を基準にとり略 15kV になるようにした。この際油面より針端が遠ざかる程同一の槽電位を保つためには高いコロナ電圧を要した。この事は油中への電荷の供給割合が異なる事の表われで、また槽及び電極の電位が油中の電荷密度に関係している事を示唆する。

なお電荷供給中、電極の電位は槽の電位よりも約 5kV 程度高く記録されているが、コロナ off 後では約20秒程で槽と一致し、以後は同時に減衰する傾向がある。又試みに油面中央上 5mm の位置でコロナを発生させた時の経過を槽内に油の有無によって比較して記録してみると同図の (4) 及び(5) のようになる。即ち油入槽では電荷供給中は槽と電極の電位に相違があり、コロナ off 後では瞬時にして同電位となって下降するが、空槽では電荷供給中は略同一電位（これは装置の偶然なる特性の一致であろう）で、コロナ off 後は両者の電位は一致しないで下降する。従って空槽の減衰過程では各々のその特性量即ち時定数によって定まる減衰を示し、槽と電極の間に関係がない。またこれらの事実から油中の電荷の拡散速度も相当であろう事を示す。

4. 流入帯電による油の帯電現象

次に実際の流入による帯電を図-1に示す同様の実験装置で観測し、これと人工帯電との比較考察を行ってみる。



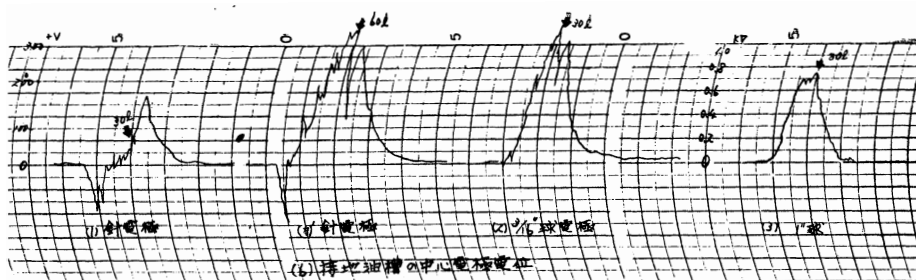


図-9

図-9 (a)の (1), (2)及び (3)は時計式ポンプにより絶縁供試槽へ注油した時の帯電の観測記録である。循環油量を一応 30l で打切ったため帯電が定常状態にまで達せず途中より注油を停止したため、槽及び電極の電位の測定値の比較は出来ないが、電位の減衰傾向だけは比較出来る。又この記録は電極回路先端の油中電極の大きさを変えても行って見た。従ってこの結果を一応減衰曲線の時定数で調べたのが表-5である。この表の比較値でも一

表-5

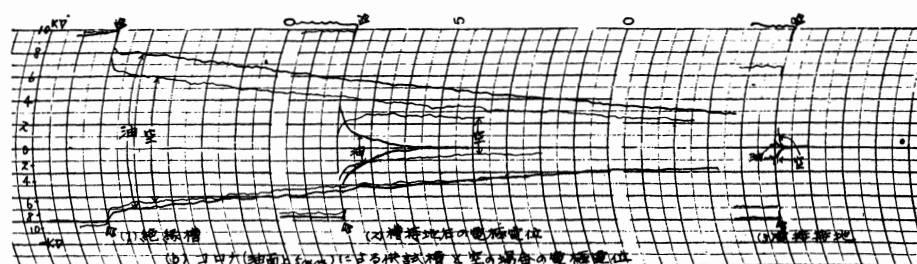
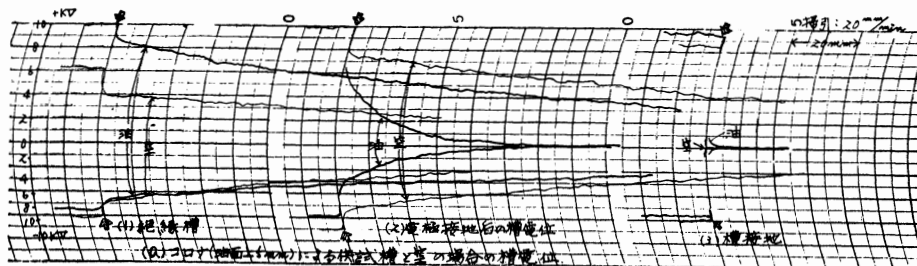
電極の種類	針	3"/16球	1"球	比較値
油槽(秒)	230	210	130	(推定) 1000
電極(秒)	350	330	220	(") 200

応前述した人工帯電実験の場合と略同じと考え、その時の値で比較した場合で、測定値との比較では電極についてはよく一致するが槽については同様にかなりの差がある。ただここに注意すべき事は油中電極の大きい程槽及び電極の時定数が小さいこと、即ち減衰が早いことである。この事実は前掲第3報の電極電位を導いた理論式において電極係数 r を導いた端緒となったわけで重要な観測結果である。

尚同図に付記した (b)―(1), (2), (3) は供試槽を接地した場合の流入帯電の観測記録で、いずれも注油中及び注油停止後の瞬時電極電位に相当の spike が生じている事は注目すべきである。

次に図-10の記録では同図 (a), (b) は流入帯電とコロナ放電による人工帯電との観測測定と比較に示したもので、また同じ状態での人工帯電による空槽としての特性観測の記録も併記した。ただし人工帯電では油面中央上部 5mm の位置でコロナを発生させ油を帯電せしめ、槽底面上 5cm に電極が位置した場合である。

まず空槽での記録は前述したように一応槽又は電極の個々の特性量(時定量)に従って減衰し、



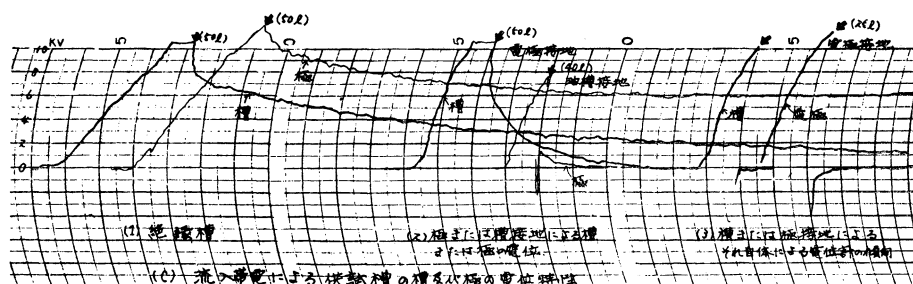


図-10

両者の間に関連性のないこと、即ち両者の電位が等しくなることがないことをこれ等の記録でも示している。表一6 (a) は空槽及び空槽中の電極についての記録図より求めた減衰曲線の時定数を、

表一6

(a)					(b)			
油の帯電方式	+コロナ	-コロナ	流入帯電	比較値		+コロナ	-コロナ	平均
絶縁油槽(秒)	480	480	210	310	空槽(秒)	290	270	310
全上油中電極(秒)	450	390	300	320		380	330	
					全上槽中電極(秒)	270	380	320

同表 (b) は流入帯電、正負のコロナ放電によって荷電された油槽及び油中電極の減衰曲線の時定数を示す。この場合表一6 (a) について空槽及び空槽中の電極の特性量を前述した理論的考察に基いて比較値とすると絶縁油槽及びその油中電極においては人工帯電ではかなりよく一致するが、流入帯電ではその実測値は多少小さい結果となる。

なお同図 (c) に供試槽中への流入帯電を off し同時に槽及び電極を互に接地し (図中接地とある)、その影響しあう度合を記録した。槽接地時の電極の電位の下降の時定数は約10秒位で、これは油の時定数を表わしているものと考えられる。しかし電極接地時の槽電位の下降は時定数 20~30 秒で電荷の拡散の速度のかなりの大きいことを示している。これは空槽での同様の記録と比較してみると明瞭である。

なお空槽でも槽接地の時電極電位に急変の spike の起っているのは接地時の誘導の影響と考えられるが、槽中に油が充たされている時はこのような現象は時々激しく起り、接地槽といえども内部の油の流動の激しい時は起りうる傾向の様である。

5. 人工帯電 (コロナ) と直流帯電との比較

前述ではいずれも電極を油中の或る一ヶ所 (特に油の中心) においてのみ特性を観測したのであるが、次に油中の数ヶ所において人工帯電 (コロナ油面上 5cm) 及び流入帯電による同様の観測を行って比較してみた。

即ち供試槽中心軸上3ヶ所を選び、A点 (油面下12cm)、B点 (中心:底より上10cm)、C点 (底より上2cm) とする測定電極を個々に挿入して観測した (同時観測でない)。記録図より一応減衰曲線の時定数を調べると表一7の如くなる。この表から前述したように一応装置の特性 (時定数) を基準即ち比較値としてみると、正コロナによる帯電では中央に電極があるとき比較的影響が少なく、当然予想されること乍ら槽壁に近くなるに従って影響が大きくなっていく傾向がある。しかし乍ら電極が油中上部にあるときの影響が一番大きく表われていることは電荷供給点などから考え電

表一 7

種 別 電極位置	+コロナ		-コロナ		流入帯電		空槽特性		比 較 値	
	槽	極	槽	極	槽	極	槽	極	槽	極
A (秒) (油面下2cm)	120	150	210	270	120	300	+300	+150	(平均)	(平均)
							-330	-140	315	150
B (秒) (油槽中心)	240	260	120	250	72	290	+210	+280	"	"
					60	270	-240	-270	225	280
C (秒) (油底上2cm)	160	200	210	220	70	240	+330	+180	"	"
							-330	-170	330	180

荷密度の分布に差違がある様である。若し仮にそうなればA電極の電位が一番高く現われるはずであるが、之は同時観測でないためその比較はできない。

なお電極については殆んどその位置における電極の特性に従って減衰をしている傾向であり、比較値ともよく一致する。またコロナによる場合は一応比較値よりも早く、中心に電極のあるときはいくらか影響が多い傾向に見えるが、かなり類似的の特性を示す。電極の方は正コロナの時と逆に比較値より大きくなっている。この事は例えば荷電粒子の油中での拡散速度、または何か外部からの機構で油中での電荷分布に変動が生じて油槽の電位の下降を促しているかに考えられる。これは流入帯電の結果をみれば明らかで、この実験での流入のときの帯電は正であるのに負コロナのときとよく類似している。この点は油の帯電機構考察の一つの手掛りになるものと思われる。また正コロナ帯電のときの減衰曲線の時定数は負コロナによるときに比べて小さい傾向にあり、これは正負電荷の油中移動度の差違を示唆しているものと推定される。

次に表一8は帯電中の油槽で電荷の供給を off すると同時に接地したときの電極の電位の下降及び同様に油中電極を接地したときの傾向を記録した曲線の時定数で示した。槽を接地すれば電極の電位は数秒にして消滅する。之は油の時定数によって減衰している事を示し、この事は電極の電位が一応槽中の電位に従っていることを示すものである。尚上記の槽及び電極の関係を日を改めて観測した結果を示したのが図一11で同じく極接地の際の槽の減衰の時定数は略30秒程度で、槽接地の際の極のそれは数秒程度となる。これは

表一 8

種 別 電極位置	極 接 地		槽 接 地		極接地	槽接地
	槽		極		槽	極
	+コロナ	-コロナ	+コロナ	-コロナ	流入帯電	
A (秒)	40	50	数秒	数秒	60	数秒
B (秒)	—	—	—	—	(1) 40 (2) 7	数秒
C (秒)	90	75			40	数秒

前述したように油中電荷の拡散の状態を示すものと考えられる。

最後に日を更めて流入による電荷の蓄積、流入 off による減衰過程とコロナ放電開始による蓄積、放電停止による減衰の過程を比較再観測したのが図一12である。このときのコロナ放電は間歇コロナでのせいか電荷供給中の状態は流入帯電

に割合類似的な傾向を示しているが、off の状態では明らかに違っている。なお油槽の減衰の時定数を比較してみると コロナによるものは約 280秒であるのに、流入によるものは約 130秒で略半分の時間である。電極についても同様でコロナによるものは約 420秒に対し、流入によるものは約 240秒となり、前者は後者より減衰の非常に早い事がみられる。この事は流入停止後の暫時電位の急激な変動 spike が生じたことに起因するものと現在のところ推定する。この spike は前記した記録のうちに程度の差こそあれしばしば発生をみる。

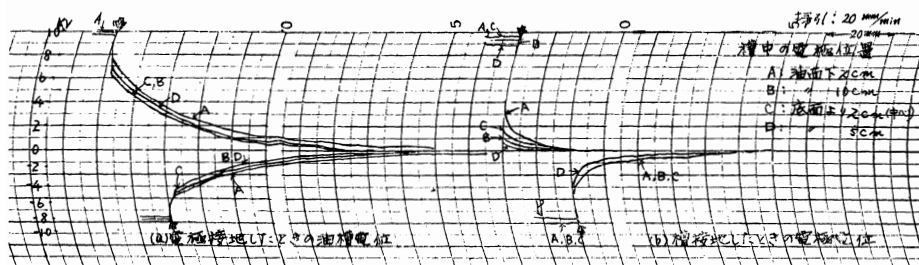


図-11

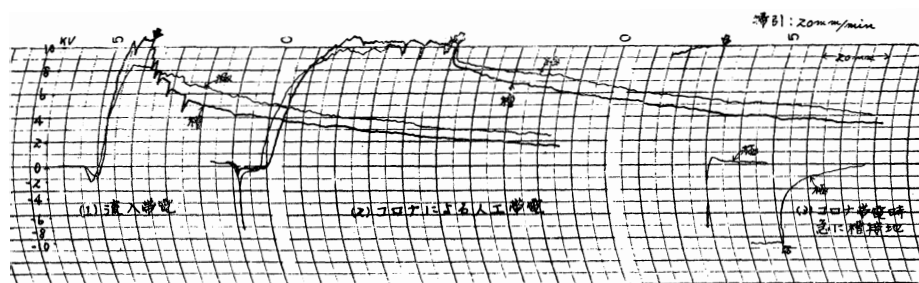


図-12

前掲の各種の記録を見てもたとえ測定器の可動部分の慣性による割増 (over swing) を考慮に入れたとしても時には相当の変動である事は想像される。いずれにしてもこの spike により帯電々荷の減衰が相当早められている事は事実である。また流入帯電の場合では油が相当の勢で攪拌され気泡等が混入されている事により起る二次的原因によってもかかる現象が引き起されているであろうことも想像される。試みに激しい流動に代る別な方法として極く短時間槽に接地棒を触れてみた所同図に示すように非常に大きい spike を生じ槽の電荷の消滅を早めるかにみえた。次に負に帯電した槽を同様に接地してみた所 spike を生じたのであるが、これは同じく負方向に向っているので聊か理解し難く、或は測定器の特性かとも思われるが、かかる事はまず考えられない事であろう。この spike は帯電々荷の減衰は勿論蓄積の抑圧にも効果あるものと予想されるが負帯電の場合は逆の効果がある事も予想される。いずれにしても毎たびの測定に必ずと言って良い程大小の差こそあれ負方向の spike の生ずることに対し、今後の研究解明を予定している。

6. 結 論

以上油槽の帯電現象に関し、流入帯電による油槽及びその油中電極の電位を同時観測し、加えて人工帯電による同様の観測も行つてそれらの差違、また特異現象につき若干の検討を述べて、自後の研究を進める足掛かりを実験的にある程度明かにした。即ち実験経過に鑑み、実験装置にも供試槽の形状、大きさ、油の流入位置、絶縁、シールド等につき改良工夫すべき諸点があり、これらを考慮した装置により更に実験を予定している。

また以上の実験結果から流入帯電と人工帯電による油槽中の帯電現象を比較すると、両者は大まかではあるが近似的であることが判明した。従つて人工帯電は流入帯電による現象の解明に利用し得、他方最近有機合成材等による除電剤の開発も漸くその緒につかんとする現象に鑑み、簡単に荷電の調整容易な人工帯電の応用⁽⁴⁾が期待される。

終りに際し、本報告は下記文献を補足追加したもので36年夏2ヶ月間に亘つて名古屋大学工学部上田研究室にて行った実験の概要で、実験に際し終始御教示、御協力を賜った同研究室教授上田実

氏， 助手伊藤正一氏に対し， 又同工学部の物心両方面の御援助について深甚の謝意を表わす次第である。

なお油， 絶縁材料の供給， 同実験にも協力戴いた丸善石油株式会社下津製油所， 時計式ポンプの貸与された東京機器工業株式会社の関係各位に対しても重ねて感謝の意を表する。

文 献

- (1) 入江， 矢ヶ部 ： 電学誌， 78， 443 (昭33)
- (2) 伊藤， 鳥取， 上田 ： 電気東海大連 (34) 昭36—11
- (3) 鳥取， 伊藤 ： 電気東海大連 (35) 昭36—11
- (4) 伊藤， 上田 ： 電気連大 (785) 昭37— 4

(昭和37年10月31日受付)

むだ時間の近似伝達関数 (続)

四 谷 平 治
松 田 秀 雄

Approximate Transfer Function of Dead Time (Continued).

Heiji YOTSUYA

Hideo MATSUDA

The transfer function of dead time is as is well known given by exponential function. when this exists in automatic control system, the theoretical treatment becomes very difficult. Therefore, this is expanded in rational series function and cut off by several terms. In this paper, the behaviors of these approximate transfer functions are verified theoretically and experimentally (using electronic analog computer).

1. 緒 言

自動制御系のむだ時間要素の伝達関数 $F(S)$ は周知のように

$$F(S) = e^{-sL} = e^{-S} \quad (1)$$

(ただし、 $L = \text{むだ時間}$, $S = sL$) であらわされるが、系の解析において指数関数が含まれると取扱いがやっかいである。そこでこれを Taylor 級数に展開した。

$$F(S) = e^{-S} = \frac{1}{e^S} = \frac{1}{1 + S + \frac{S^2}{2!} + \frac{S^3}{3!} + \frac{S^4}{4!} + \frac{S^5}{5!} + \dots} \quad (2)$$

により、分母の有限の項まで取った有理関数で $F(S)$ を近似する場合を考える。⁽¹⁾すなわち、 $1/(1+S)$ を 1 次近似、 $1/(1+S+S^2/2!)$ を 2 次近似……等の如く命名する。これらの近似伝達関数について⁽²⁾の周波数領域での検討の結果はすでに富山大学工学部紀要第 13 巻第 1, 2 号で発表済みである。したがって、今回は時間領域での解析を試みる。

2. 近似伝達関数の過渡応答

各近似伝達関数に単位ステップを入力として加えた場合の過渡応答の理論式を導き、かつアナコンによりその波形を求める。

(i) 1 次近似伝達関数

$$F_1(S) = \frac{1}{1+S} \quad (3)$$

これは単なる 1 次おくれ要素の伝達関数である。これに単位ステップを加えると、出力 $e_o(t)$ は

$$e_o(t) = L^{-1} \left[\frac{1}{1+S} \cdot \frac{1}{S} \right] = 1 - e^{-t} \quad (4)$$

となる。図—1(a) はこれをアナコンによって求めた波形である。

(ii) 2 次近似伝達関数

$$F_2(S) = \frac{1}{1+S+\frac{S^2}{2}} \quad (5)$$

これの過渡応答 $e_o(t)$ は

$$e_o(t) = L^{-1} \left[\frac{1}{1+S+\frac{S^2}{2}} \cdot \frac{1}{S} \right] = L^{-1} \left[\frac{2}{(S+1)^2+1} \cdot \frac{1}{S} \right]$$

これに Laplace 変換の公式

$$L^{-1} \left[\frac{1}{S\{(S+\alpha)^2+\beta^2\}} \right] = \frac{1}{\alpha^2+\beta^2} - \frac{1}{\beta\sqrt{\alpha^2+\beta^2}} e^{-\alpha t} \sin(\beta t - \phi)$$

$$\therefore \phi = \tan^{-1}[\beta/(-\alpha)]$$

を適用して $e_o(t)$ を求める。

$$e_o(t) = \left[1 - \sqrt{2} e^{-t} \sin\left(t + \frac{\pi}{4}\right) \right] \quad (6)$$

図一 1 (b) はこれをアナコンによって求めた波形である。

(iii) 3 次近似伝達関数

$$F_3(S) = \frac{1}{1+S+\frac{S^2}{2}+\frac{S^3}{6}} \quad (7)$$

過渡応答 $e_o(t)$ を求める。

$$e_o(t) = L^{-1} \left[\frac{1}{1+S+\frac{S^2}{2}+\frac{S^3}{6}} \cdot \frac{1}{S} \right]$$

$$= L^{-1} \left[\frac{6}{\{(S+1.596)\{(S+0.702)^2+3.2664\}} \cdot \frac{1}{S}} \right]$$

$$= 1 - 0.933e^{-1.6t} - 0.852e^{-0.7t} \sin\left(1.8t + \frac{4.4}{180}\pi\right) \quad (8)$$

図一 1 (c) はこれをアナコンによって求めた波形である。

(iv) 4 次近似伝達関数

$$F_4(S) = \frac{1}{1+S+\frac{S^2}{2}+\frac{S^3}{6}+\frac{S^4}{24}} \quad (9)$$

この過渡応答 $e_o(t)$ は

$$e_o(t) = L^{-1} \left[\frac{1}{1+S+\frac{S^2}{2}+\frac{S^3}{6}+\frac{S^4}{24}} \cdot \frac{1}{S} \right]$$

$$= L^{-1} \left[\frac{24}{(S^2+3.46S+3.783)(S^2+0.54S+6.3486)} \cdot \frac{1}{S} \right]$$

$$= L^{-1} \left[\frac{24}{\{(S+1.73)^2+0.7901\} \{(S+0.27)^2+6.2757\}} \cdot \frac{1}{S} \right]$$

$$= 1 + 0.4857e^{-0.27t} \sin\left(2.5051t + \frac{149}{180}\pi\right)$$

$$- 1.7197e^{-1.73t} \sin\left(0.8889t + \frac{46.7}{180}\pi\right) \quad (10)$$

図－1 (d) にこれをアナコンにより求めた波形を示す。

(v) 5次近似伝達関数

$$F_5(S) = \frac{1}{1+S+\frac{S^2}{2}+\frac{S^3}{6}+\frac{S^4}{24}+\frac{S^5}{120}} \quad (11)$$

上式の過波応答 $e_o(t)$ は

$$\begin{aligned} e_o(t) &= L^{-1} \left[\frac{1}{1+S+\frac{S^2}{2}+\frac{S^3}{6}+\frac{S^4}{24}+\frac{S^5}{120}} \cdot \frac{1}{S} \right] \\ &= L^{-1} \left[\frac{120}{(S+2.1806)(S^2+3.3S+5.5874)(S^2-0.4806S+9.8506)} \cdot \frac{1}{S} \right] \\ &= L^{-1} \left[\frac{120}{(S+2.1806)\{(S+1.65)^2+2.8649\}(S-0.2403)^2+9.7929} \cdot \frac{1}{S} \right] \\ &= 1 - \left\{ 1.1161e^{-2.1806t} + 1.3776e^{-1.65t} \sin \left(1.6926t + \frac{4.4}{180} \pi \right) \right. \\ &\quad \left. - 0.248e^{0.2403t} \sin \left(3.1294t + \frac{116.8}{180} \pi \right) \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

これをアナコンに組込んで波形を求めてみたのが図－1 (e) である。

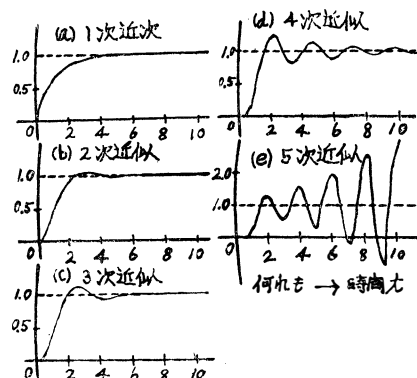
3. 検 討

いま時間領域のスペックを図－2のように定める。 ϕ_p は行過ぎ量 [%], T_d は遅れ時間 [S], T_r は立上り時間 [S], T_s は落着き時間 [S] である。

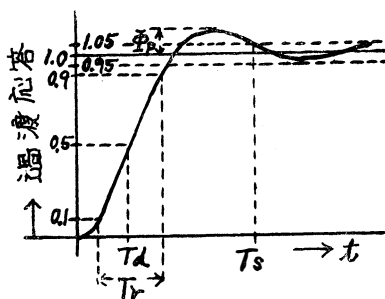
1次近似伝達関数から4次近似伝達関数まではいずれも安定なので、それぞれ ϕ_p , T_d , T_r , T_s を求めることができる。表－1はこれをまとめたものである。

遅れ時間ができるとき1に近く、立上り時間ができるとき小さいものが良い近似度を与える近似伝達関数であるといえる。表－1では、立上り時間において次数が高まるとこの傾向のあることがわかる。しかし、遅れ時間については次数が高くなったからといって、必ずしも1に近づかない。けれども遅れ時間の差はわずかであるから、立上り時間の小さい4次近似が、一番近似度が良いといえる。

さらに次数が高くなって、5次近似伝達関数になると、(12)式からわかるとおり、不安定根が存在し、過渡応答は図－1 (e) のように発散してしまう。このような不安定根は6次、7次、8次の各近似伝達関数にも存在することが Routh 判別によって確かめられ



図－1 アナコンによる近似伝達関数の過渡応答



図－2 時間領域のスペック

表－1

	1 次	2 次	3 次	4 次
行 ぎ 過 量 ϕ_p [%]	0	4.3	14	25.6
遅 れ 時 間 T_d [S]	0.7	1.01	1.11	1.14
立 上 り 時 間 T_r [S]	2.2	1.5	1.1	0.8
落 着 時 間 T_s [S]	3	2.1	3.3	8.4

た。以上のことから、むだ時間の伝達関数を(2)式の有限項数までとった近似伝達関数であらわす場合、4次近似までは安定しているが、5次近似以上においては不安定根を有する場合があるので注意しなければならない。

文 献

- (1) J.G.Truxal : Automatic Feedback Control System Synthesis, McGraw-Hill (1955), New York.
- (2) 四谷, 松田 : 本誌, 13, 37 (昭和37年)

(昭和37年10月31日受付)

魚津埋没林による石炭化行程に関する研究, 石炭化度と土壤改良性との関係について

塚 島 寛

On the Coalification in the Wood of the Submerged Forest of Uodu;
The Relation between the Coalification's degree and the Soil Con-
ditioner.

Hirosi TUKASIMA

The relation between the coalification's degree and the soil conditioner was researched by planting test. The soil conditioner was made of artificial coal, being heated in autoclave at 140°C for 30 min. with lime water, and having been made of slightly high coalification index coal, was more effective.

Then it was clarified by the results of these studies that amount of the humic acid, the humin, by rational analysis was different from their true amount.

1) 緒 論

石炭は植物質が極めて長時間にわたって石炭化作用を受けて生成したことは明らかであるが、その初期生成物であるフミン酸、フミン質（フムス炭）等は石炭の本質となるもので石炭の生成過程及び構造等の研究上重要なものである。それらは化学的にも種々研究がなされているが、一般的に種類が多く構造が複雑で分子量が大きく純粋に単離することは困難で充分明らかにされていない。著者は魚津埋没林材を用いて人造石炭化しその初期石炭化行程においてリグニン、セルローズの変化及びその構造の推移を、主として示性分析、¹⁾アセチルブロマイド法によるフミン質の定量及び赤外線吸収スペクトル測定により調べて来た。

しかるにフミン酸塩、フミン質等の土壤改良性（団粒化作用、²⁾磷酸吸収促進作用）が明らかにされ農業上広く利用される様になって来た。²⁾本研究では埋没材を用いて得た人造石炭の石炭化度と上記土壤改良性の関係を調べた。その結果よりフミン酸、フミン質等の含有量が間接的に知られ、又一方これら人工的石炭化物質の土壤改良性を明らかにした。

2) 試料その他

イ) 石灰処理埋没炭 魚津埋没林の埋没杉材を用いてオートクレーブ¹⁾にて従前の如く人造石炭化して得た埋没炭を用いた。これらの製法については前報に述べた。本実験においては石炭化温度は 150°C, 200°C, 250°C で石炭化時間は40時間のものを用いそれらの元素分析、示性分析結果は次の様である。

表-1 元 素 分 析 (%)

石炭化温度°C	石炭化指数	石炭化速度指数°	炭素分	水素分	酸素分	窒素分	灰分
150	4.78	55	54.39	5.85	39.36	0.03	0.37
200	6.69	55	66.77	5.98	26.95	0.14	0.16
250	8.92	55	75.74	5.65	17.93	0.21	0.47

表-2 示 性 分 析 (%) (絶対量)

石炭化温度°C	石炭化指数	ビチューメン	セルローズ	フミン酸	リグニン	フムス炭
150	4.78	3.68	42.85	2.51	33.33	微量
200	6.69	13.80	11.81	2.05	42.24	"
250	8.92	22.06	0.47	0	33.00	"

これらの埋没炭を 100 メッシュ以下に粉碎して無水物に対して CaO として 5 % になるように消石灰微粉末を加え水とともに内容 1 立のオートクレープに収め 140°C (4 kg/cm²) で 30 分間処理した。これらの処理量等は表-3 に示したが主として阿部,³⁾ 坂本両氏の報告によった。

ロ) 使用土壌 富山県農業試験場城端分場の赤土(粘土)を用いた。

ハ) 試験植物品種名 チサヤナタネ

ニ) 肥料使用量 300cc 容ビーカーに 200g の赤土を入れ、N₂, P₂O₅, K₂O 各 1g/50cc の液を用いて、1 ビーカーにこれらの各肥料成分が 0.01g 入る様にした。

ホ) 使用アイソトープ P³² で 1 ビーカーに 10 μ C 入る様に P³² の水溶液を用いて添加混合した。

表-3 石灰処理条件, 収量, PH

石炭化温度°C	150	200	250
試料埋没炭 g	27.28	21.22	35.03
添加水 cc	240	200	340
処理埋没炭収量 g	25.79	20.86	35.14
同水分%	9.09	8.82	5.47
同灰分%	1.73	2.85	3.25
同PH(無水物g/水g)	8.00 0.505/2.231	7.65 0.500/1.684	8.52 0.500/1.360

3) 実験方法及結果

容量 300cc の磁製ビーカーに赤土 200g を入れてこれに石灰処理埋没炭, P³², 肥料を加えて水を与え 1 週間放置して団粒形成後ナタネを播種した。1 試料について 7 個のビーカーで試験した。石灰処理埋没炭(処理炭)は赤土に対して 1 % の 2g を精秤し各ビーカーに加え混和した。7 個の中, 2 個はアイソトープを加えず根の生育試験を行うために用いた。昭和 37 年 7 月 1 日, 各ビーカーの中心に 3 粒宛播種してその後の発育状態をみた。処理炭添加量, 石炭化温度, P³² 添加等の関係を表-4 に示した。

表-4 処 理 炭 添 加 量

ビーカー番号	石炭化温度°C	処理炭添加量 g (無水値)	アイソトープ, P ³²
1 — 5	—	未 添 加	添 加
6, 7	—	"	未 添 加
8 — 12	150	1.98	添 加
13, 14	"	"	未 添 加

15 — 19	200	1.98	添 加
20, 21	"	"	未 添 加
22 — 26	250	1.99	添 加
27, 28	"	"	未 添 加

7月22日、4葉位に生育した状態を撮影し写真-1に示した。同日それらをビーカー内で水でよく洗滌しながら赤土を除去した。葉と根は切り離し根は特に充分注意して洗滌した。これらの収量は表-5、表-6に示した。

写真-1 生育状態

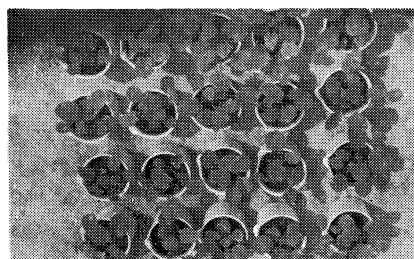


写真-1

22	23	24	25	26
15	16	17	18	19
8	9	10	11	12
1	2	3	4	5

表-5 葉の収量

ビーカー 番 号	葉 丈 cm			葉 数			生 体 重 量 g	110°C 乾燥物質 量 g	分解後重量 g
	1	2	3	1	2	3			
1	10.5	8.5	6.8	4.1	4.1	4.1	1.777	0.263	0.077
2	8.0	7.2	5.8	4.1	4.0	3.3	1.059	0.173	0.122
3	7.7	7.2	7.3	4.1	4.1	4.0	1.285	0.191	0.090
4	9.3	9.3	7.7	4.1	4.1	4.1	1.699	0.252	0.101
5	8.3	9.0	3.5	4.1	4.1	2.3	1.518	0.222	0.058
Σ	116.1			58.70			7.338	1.101	
M	7.74			3.91			1.468	0.220	
8	6.0	6.2	7.0	3.3	3.5	4.1	0.878	0.126	0.088
9	5.2	8.0	6.4	4.1	4.3	5.2	1.256	0.164	0.084
10	8.0	8.2	9.0	3.3	4.0	4.1	1.624	0.234	0.062
11	7.8	9.2	6.1	4.1	4.1	2.3	1.478	0.171	0.090
12	8.3	6.0	7.0	4.3	3.3	4.0	1.393	0.184	0.052
Σ	108.4			58.0			6.629	0.879	
M	7.23			3.87			1.326	0.176	
15	7.5	6.1	9.0	3.0	4.0	4.5	1.384	0.183	0.094
16	9.0	8.0	4.6	3.5	4.3	3.2	1.211	0.161	0.062
17	8.7	8.0	9.0	4.3	4.1	4.1	1.487	0.176	0.096
18	7.5	7.5	8.7	4.1	4.1	4.0	1.566	0.185	0.122
19	8.3	7.5	6.0	4.3	4.2	3.2	1.421	0.174	0.024
Σ	115.4			58.9			7.069	0.879	
M	7.69			3.93			1.414	0.176	

22	8.0	8.0	5.0	4.1	4.2	3.0	1.263	0.164	0.049
23	8.5	8.6	7.8	4.2	4.1	4.0	1.784	0.244	0.114
24	10.8	8.5	9.5	4.1	4.1	4.1	1.732	0.279	0.088
25	8.5	9.0	8.5	3.3	4.3	4.0	1.732	0.238	0.027
26	8.8	8.5	8.8	4.2	4.0	5.0	1.846	0.250	0.057
Σ	126.8			60.7			8.357	1.175	
M	8.45			4.05			1.671	0.235	

表一六 根 の 収 量

ビーカー 番 号	生 体 重 量 g	110°C 乾 燥 物 質 量 g	ビーカー 番 号	生 体 重 量 g	110°C 乾 燥 物 質 量 g
1	1.535	0.124	15	1.241	0.119
2	1.454	0.124	16	1.128	0.118
3	1.696	0.131	17	1.430	0.107
4	2.102	0.164	18	1.501	0.119
5	1.616	0.147	19	1.306	0.095
Σ	8.403	0.690	Σ	6.606	0.558
M	1.681	0.138	M	1.321	0.112
8	1.032	0.093	22	1.064	0.092
9	1.388	0.107	23	1.803	0.159
10	1.922	0.219	24	1.715	0.171
11	1.145	0.098	25	0.933	0.088
12	1.393	0.144	26	1.819	0.155
Σ	6.886	0.661	Σ	7.334	0.665
M	1.377	0.132	M	1.467	0.133

表一四の葉の分解後重量は乾燥物質に ($\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$) 溶液を加えて加熱分解し溶液状にして後蒸発乾固した残留物の重量である。これに正確に水 10cc を加え溶解した溶液より 1cc をピペットにて、ステンレス皿に取りその放射能 (P^{32} 量) を G. M. Counter にて測定した。それは葉がどの程度、赤土から P^{32} を吸収したかを示しそれらの結果を表一七に示した。









表一七 葉 の P^{32} 吸 収 量

	5 分 間 の カ ウ ン ト 数	CPM	netCPM	CPM/0.1g生体	CPM/0.1g 乾 燥 物 質
1	1877	375.4	333.8	187.8	1269
2	1238	247.6	206.0	194.5	1191
3	1036	207.2	165.6	128.9	867
4	1595	319.0	277.4	163.3	1101
5	1356	271.2	229.6	151.3	1034
Σ			1212.4	825.8	5462
M			242.5	165.2	1092

8	955	191.0	149.4	170.2	1186
9	1040	208.0	166.4	132.5	1015
10	1685	337.0	295.4	181.9	1262
11	1385	277.0	235.4	159.2	1377
12	1518	303.6	262.0	188.1	1424
Σ			1108.6	835.9	6264
M			221.7	167.2	1253
15	1328	265.0	223.4	161.4	1221
16	1217	243.4	201.8	166.6	1253
17	1325	265.0	223.4	150.0	1269
18	1787	357.4	315.8	201.7	1707
19	1754	350.8	309.2	217.6	1777
Σ			1273.6	897.3	7227
M			254.7	179.5	1445
22	1326	265.2	223.6	177.0	1363
23	1715	343.0	301.4	168.9	1235
24	2029	405.8	364.2	210.3	1305
25	929	185.8	144.2	83.3	606
26	1324	264.8	223.2	120.9	893
Σ			1256.6	760.4	5402
M			251.3	152.1	1080

次に根の発育活性を調べるために脱水素酵素の能力を測定する T.T.C. 試験を行った⁴⁾。根をなるべくそこなわない様にして充分水洗して赤土を除去した後、1% T.T.C. 溶液に浸して 40°C 前後に 4 時間放置した。放置後根は赤く呈色するからその強さを比較した。そのカラー写真は写真—2 に示した。これらの結果は表—8 に示した。

表—8 T. T. C. 試 験 結 果

ビーカー番号	石炭化温度 °C	赤色の強さ	根の形
6	—	++++	 縦に細長い
7	—	+•	
13	150	++	 上のものより短い
14	"	+	
20	200	+++	 上のものより更に短かく横へ拡がる
21	"	+++•	
26	250	++	 横に拡がる
27	"	+•	

4) 考 察

a) 播種後10日位の発育状態は、処理炭を添加せるものは未添加のものに比し何れも大きく特に 250°C 処理炭添加のものは最大であった。即ち初期の発育が極めて速かで効果が著しいことを認めた。その後未添加のものも

発育して採取時には写真-1 に示した通り外観上の差は少なくなった。 b) 写真-1 でも示したが葉が若干青虫に喰われたが それにもかかわらず 表-5 に示した通り葉の葉丈、葉数及び収量では石炭化温度 250°C の処理炭を添加せるものが最も良好で 150°C のものでは未添加のものより少い。これらのことは示性分析フミン酸量よりは説明出来ないが、アセチルブロマイド可溶性フミン質のこと及び石炭化温度 250°C 前後で著しく石炭の構造が変わり、セルロースの消失することなどに関係があり、現在別に行っている大麦についての試験でも同様で、290°C のものではかえって生育促進効力が失われることを知った。 c) 葉の P_2O_5 吸収量は石炭化温度の高いものが最も低く、200°C のものが最高の値を示した。これは葉の収量とは矛盾しているが処理炭を添加した 200°C のものが、未添加のものより P^{3+} 吸収量が大いことは注意すべきである。 d) 根の収量については根そのものが非常に細かく多いために洗滌する際に土とともに切れて流失したこと及び土が充分除去されず残留したが、処理炭添加のものより未添加のものが重い結果となった。これは前者の根が土とからみ合い洗滌の際に切れたこと及び後者の洗滌が簡単に出来たことなどによると思われる。しかしこの場合でも石炭化度の高い処理炭を添加したものが低いものを加えた場合より重くその効果を示している。 e) 根の発育性を示す T.T.C. 試験によると未添加のものの一つが最も赤色が強かったが、他は高石炭化度処理炭を加えたものが根の赤色性が強く根の形も横へ広がっていた。

写真-2 根の呈色

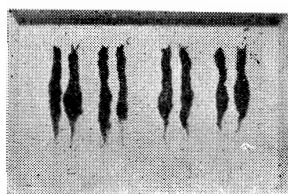


写真-2

未 添 加	150 °C	200 °C	250 °C
-------------	-----------	-----------	-----------

5) 総 括

石炭化度と土壤改良性 即ち植物の生育促進性との関係を調べたが 石炭化度の或る程度進んだ処理炭が効果的であることを知った。それは示性分析フミン酸ではなく、リグニンとして分析されるもので、一般の初期フミン質の多いものが効果的であることを明らかにした。示性分析でのフミン酸には或る限界があり、このことはフミン酸工業上よりみても重要なことと考えられる。しかし葉が一部青虫に喰われたこと及び根が細かく洗滌が困難であったことなどのために 充分な結果が得られなかったが現在引続いて大麦にて再実験を行っているので 正確な結果が得られると思ふ。本研究について御懇篤な御指導を賜った早大理工学部大学院講師、阿部良之助博士、本学工学部長、野路末吉博士に厚く御礼申し上げる。又終始御指導、御教示とともに植物生育実験、アイソトープ試験を行って頂いた富山県農業試験場アイソトープ研究所長、小幡宗平博士、色部昭夫技師に厚く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 塚島, 工化誌, **57**, 69 (1954); 本誌, **5**, 54 (1954); **7**, 39 (1956); **8**, 22 (1957); **9**, 34 (1958); **11**, 41 (1960); **13**, 41 (1962); 日化第7年会 (1954); 第9年会 (1956); 第10年会 (1957); 第11年会 (1958); 第12年会 (1959); 石炭利用技術会議 (1959); 第13年会 (1960); 第15年会 (1962)
- 2) 樋口, 燃協誌, **38**, 374 (1959) 犬飼, 渋谷, 燃協誌, **38**, 296 (1959)
上原, 化学工業, **12**, 823 (1961) (土壤改良剤特集として)
- 3) 阿部, 坂本, 山中, 農業及園芸, **33**, 395 (1958)
- 4) 相見, 農業及園芸, **35**, 1345 (1960)

(昭和37年10月31日受付)

ガスクロマトグラフィーによるベンゼンポリ カルボン酸の定量，フタル酸類の定量

塚 島 寛

Gas Chromatographic Analysis of Benzene polycarbonic Acids;
Quantitative Analysis of Tere-, Iso-, Ortho-, Phthalic Acids
Mixture.

Hiroshi TUKASIMA

Tere-, Iso-, Ortho-, Phthalic acids were quantitatively separated by gas phase chromatography. The acids were converted to methylester prior to chromatography and the esters fractionated on a column of C-22 fire brick (30~60mesh) coated with ethylen glycol succinate polyester (30%) with helium carrier gas at 200°C. Then, usual thermal conductivity cell for detection was employed. Also, DC550, Thermol 3 were used as stationary phase. Other polycarbonic acids will be separated by using other stationary phase, for example, Thermol 3.

1) 緒 論

ベンゼンカルボン酸類のガスクロマトグラフィーによる分離は殆どやられていない。可塑剤としてフタル酸メチル，同エチル，同ブチル等の分離は行われているが，¹⁾デカルボン酸相互の分離とは異なる。²⁾しかし本年の日本化学会第15年会にて石炭酸化生成物のガスクロマトによる分離定量が舟阪，小島両氏等により発表された。それは微量の試料を用いて水素焰イオン化検出方式により行われ，³⁾カラムも2種用いられ，2回分析を行うことで定量がなされている。著者も人造石炭の酸化の研究を行っているが，その生成物の分析にガスクロマトの利用を考え，先づデカルボン酸について従来の熱伝導度型検出方式によりカラムも一種用いて只一回の分析で定量が出来たので報告する。本分析法が確立されれば現在内外にて注目されている石炭の酸化と同時に，生成ポリカルボン酸の分子間並に分子内転位によりテレフタル酸の製造に有益であると考えらる。

2) 試 料

標準試料として市販（関東化学，保証付）のフタル酸メチル，イソフタル酸メチル，テレフタル酸メチルを用いた。その性状は表—1に示したが赤外線吸収スペクトルも純品のそれと同じであった。これらの試料を6：4：2の割合で混合して用いその混合量は表—2に示した。即ち精秤

表—1 試 料 の 性 状

	フタル酸メチル (O-P)	イソフタル酸メチル (I-P)	テレフタル酸メチル (T-P)
外観	油 状 無 色 液 体	無 色 針 状 結 晶	無 色 小 片 状 結 晶
融点 °C	—	66.0	140.0

せる3種のメチルエステル混分物 1.2g を正確に 10.00cc のクロロホルムに溶解して6個の定量用試料を得た。

表一 2 試 料 混 合 割 合

番 号	O-P g	I-P g	T-P g	比 O-P/I-P	比 O-P/T-P
1	0.6022	0.4119	0.2022	1.46	2.98
2	0.3957	0.6093	0.1974	0.65	2.01
3	0.2091	0.4028	0.6029	0.52	0.35
4	0.4024	0.2015	0.6034	1.99	0.67
5	0.6005	0.2072	0.3992	2.91	1.51
6	0.2102	0.6063	0.4006	0.35	0.52

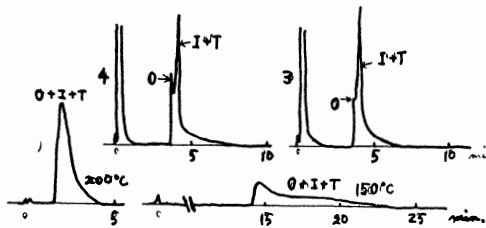
3) 実験装置及方法

装置は島津 GC2B 型, 熱伝導度検出方式を用い, カラムは銅製 $\phi 4\text{mm}$, 長さ 3m 及び 5m のものを用い, 充填剤は Thermol 3, DC550, DC200 (以上島津), コハク酸ポリエステル (柳本, C-22, 30%, 60~30mesh) を用いた。常にダブルカラムとして用い対称側には Thermol 3 の 3m 又は 5m カラムを用いた。キャリアーガスは He を用いた。検出電圧 4mV, 検出電流 150mA, ガス流速 70cc/min 前後, カラム温度 200°C で行った。最初定性的に混合固体を用いたが後は柳本製マイクロシリンドにて混合試料液 0.03cc を注入した。記録紙速度は 10mm/min で行った。

4) 実験結果及考察

a) Thermol 3 を用いた場合 高温での分離に用いられ特に可塑剤の分析に用いられているがフタル酸類の場合図一 1 に示した如くカラム温度 200, 250°C でピークが分れずカラム温度 150°C でも分れない。

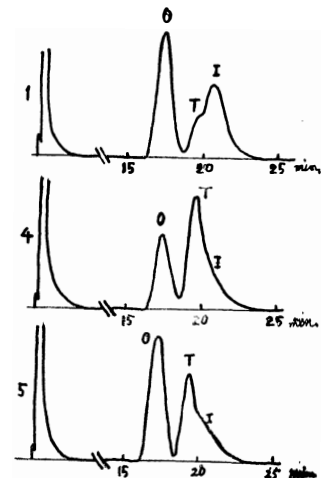
図一 1 Thermol 3 による分離



おられる。本研究ではこれを用いて 只一回の分析で殆ど定量的に分析可能であることを明らかにした。DC550, 3m のみを用いるとピークの形が不斉型となった。次に He の流れの方向に DC550, 次に Thermol 3, の各 3m カラムを連結してもピークの形がよくないが連結順序を逆にするとピークの形が対称型となり定量可能となった。しかし I-P と T-P のピークが接近して図二の如くなり面積法では定量出来ずピークの高さにより定量した。これらの結果を表一 3 に示した。各フタル酸メチル単独の保持時間は表一 4 に示

b) DC550 を用いた場合 前述の如く舟阪, 小島氏等が, これを用いて先づ分析した後, ポリエチレングライコール 6000 (P.E.G.) を用いて先に分けないピークを分けて

図二 Thermol 3+DC550 による分離



した。

表—3 Thermol 3+D.C.550 による分離結果

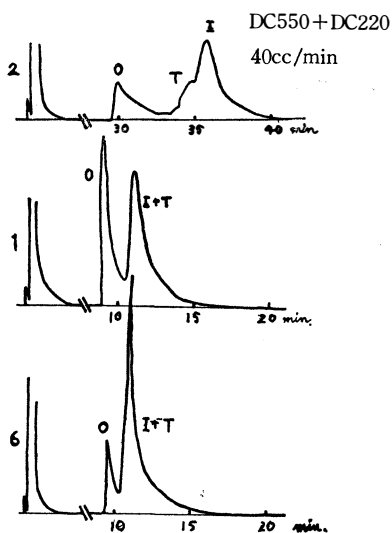
試料番号		計 算 値 (重量比)	実 測 値 (ピーク高さの比)			
1	O-P/I-P	1.46	1.72	1.68	1.67	1.70
	O-P/T-P	2.98	2.82	2.77	2.96	2.78
2	O-P/I-P	0.65	0.77	0.76	0.77	0.75
	O-P/T-P	2.01	1.95	2.01	2.04	2.08
3	O-P/I-P	0.52	0.62	0.61	0.61	0.61
	O-P/T-P	0.35	0.39	0.39	0.40	0.41
4	O-P/I-P	1.99	2.03	2.03	1.99	1.99
	O-P/T-P	0.67	0.68	0.71	0.68	0.69
5	O-P/I-P	2.91	3.09	3.29	3.48	3.48
	O-P/T-P	1.51	1.55	1.52	1.52	1.53
6	O-P/I-P	0.35	0.41	0.42	0.41	0.41
	O-P/T-P	0.52	0.55	0.58	0.55	0.56

表—4 DC550 による保持時間 (min) 及比

O-P	T-P	I-P	比 O-P/I-P	比 O-P/T-P
15.60	17.95	19.00	0.82	0.87

しかし混合割合によっては T-P のピークが I-P のピークに重りピークの高さが正確に分らない場合があった。例えば試料番号 4, 5 の場合で図—2 に示した。

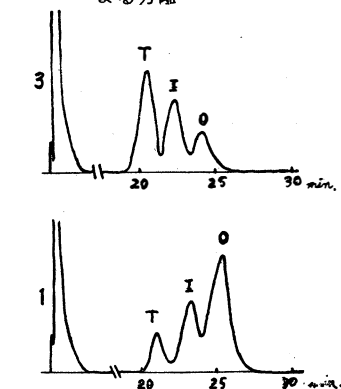
図—3 DC200 による分離



c) DC200 を用いた場合 DC200 又は DC200 と Thermol 3 とを用いても T-P と I-P のピークが重り図—3 に示した如く分れない。又 DC 200 と DC550 を連結しても図—3 に示した如くピークの形が崩れて分離出来ない。

d) エチレンジアミンコハク酸ポリエステルを用いた場合 図—4 に示した如く 3 m のカラムで混合割合にかかわらず充分定量可能な程度にピークが

図—4 コハク酸ポリエステルによる分離



分れる。

ピークの高さによっても、ピークの面積（半巾値×高さ）によっても定量出来た。これらの結果を表一5、表一6に示した。これらの結果より面積比による方法が正確であった。この場合の各フ

表一5 コハク酸ポリエステルによる分離結果（ピーク高さ）

試料番号	比	計 算 値 (重量比)	実 測 値 (ピーク高さの比)			
1	O-P/T-P	2.98	2.81	2.73	2.76	2.72
	O-P/I-P	1.46	1.60	1.59	1.61	1.60
2	O-P/T-P	2.01	2.02	2.03	1.99	1.92
	O-P/I-P	0.65	0.73	0.76	0.77	0.76
3	O-P/T-P	0.35	0.38	0.40	0.40	0.41
	O-P/I-P	0.52	0.57	0.57	0.58	0.56
4	O-P/T-P	0.67	0.68	0.68	0.68	0.66
	O-P/I-P	1.99	1.89	1.89	1.90	1.88
5	O-P/T-P	1.51	1.40	1.45	1.38	1.40
	O-P/I-P	2.91	2.82	2.80	2.83	2.84
6	O-P/T-P	0.52	0.63	0.64	0.64	0.64
	O-P/I-P	0.35	0.43	0.42	0.42	0.43

表一6 コハク酸ポリエステルによる分離結果（ピーク面積）

試料番号	比	計 算 値 (重量比)	実 測 値 (ピーク面積の比)			
1	O-P/T-P	2.98	3.06	2.92	2.97	2.94
	O-P/I-P	1.46	1.36	1.38	1.36	1.37
2	O-P/T-P	2.01	2.14	2.04	2.05	2.14
	O-P/I-P	0.65	0.67	0.68	0.68	0.69
3	O-P/T-P	0.35	0.40	0.40	0.38	0.37
	O-P/I-P	0.52	0.56	0.56	0.58	0.57
4	O-P/T-P	0.67	0.66	0.68	0.67	0.66
	O-P/I-P	1.99	1.81	1.80	1.77	1.77
5	O-P/T-P	1.51	1.48	1.50	1.54	1.50
	O-P/I-P	2.91	2.64	2.63	2.70	2.71
6	O-P/T-P	0.52	0.60	0.61	0.61	0.62
	O-P/I-P	0.35	0.41	0.41	0.42	0.40

タール酸メチルの保持時間は注入量を0.030cc, 0.015cc, 0.005ccにて求め表一5に示したがその流出の順序はDC550の場合と異なる。

表一五 コハク酸ポリエステルによる保持時間 (min) 及比

T-P	I-P	O-P	O-P/T-P	O-P/I-P
20.00	22.00	23.85	1.19	1.09

又本実験の様な定量法を用いる場合は、マイクロシリンドの正確度が再現性に大きい影響を与えるが、本結果もピークの分離性がよいにもかかわらず 稍正確度が落ちているが内部標準試料を用い米国ハミルトン社製マイクロシリンドを用いれば充分正確な値が得られることを確信する。

e) 試料室温度 装置添附の取扱テキストによると 試料室加熱用ヒーターのW数の8倍が大体その試料室の温度を示すと云われているが本実験ではすべて20Wにて行ったが、40Wに上げててもピークの分離が更によくなるはならなかった。

f) 試料室用シリコンゴムの老化について マイクロシリンドにて 試料を添加する際 高温のため、シリコンゴムが老化、脆弱化して洩れるから常に新しいものと取換えることが必要である。再現性のある結果をうるためには特に注意せねばならない。

g) ポリエチレングライコール 6000 を用いた場合 これについては舟阪、小島氏の報告があり、DC550 について行ったと同様に、半定量的には、一般の熱伝導度検出方式にてフタル酸類の分析は可能と考えられる。

h) クロロホルム溶液の試料濃度 本実験では 1.2g/10cc にて行ったが、これより濃いとシリンド内及び溶液より試料の析出があり、少いと注入量を多くせねばならず、注入の際噴出することがある。

i) トリカルボン酸メチルの分離 これは標準試料が不備のため出来なかったが、リグニン人造石炭酸化により純粋に単離したものが得られているので⁸⁾続いて実験を行う考えである。Thermol 3¹⁾等を用い低液相量カラムによれば他のものについての発表その他からみて充分可能と考えられる。

5) 結 論

フタル酸類のガスクロマトグラフによる分析を行ったが、小型装置を用い一般に用いられる熱伝導度検出方式により、コハク酸ポリエステルを充填剤として 定量的に分析可能のことを明らかにした。又 DC550 を用いても同様方式にて半定量的に分析可能である。更にトリカルボン酸等も同様方式により分析可能性のあることを推察した。これらの方法は 石炭酸化生成物であるベンゼンポリカルボン酸を分析する際重要な方法で 特にテレフタル酸製造工業上利用されることと思ふ。本研究について御懇篤な御教示を賜った本学工学部長、野路末吉博士に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 機器ガス分析法 (新分析化学講座 I). P.147 (1961) 共立出版。
- 2) 舟阪, 小島, 木本, 日化第15年会講演要旨, P.199 (1962);「分析化学」に投稿中と聞く。
- 3) 塚島他, 日化第15年会講演要旨, P.253 (1962)。

(昭和37年10月31日受付)

ジナフチルケトンの合成 (Ⅱ 報)

野 路 末 吉
島 尾 一 郎

Synthesis of Dinaphthylketone (Ⅱ)

Sueyosi NOZI

Itiro SIMAO

When 1-naphthoylchloride and naphthalene have been reacted with anhydrous AlCl_3 in carbon disulfide solution, 1, 1'-dinaphthylketone has been obtained as the chief product. But in this case we have assumed the presence of 1, 2'-substituted product as byproduct in the reaction product. This experiment have succeeded and verified the isolation of 1, 2'-dinaphthylketone.

1. 緒 言

ジナフチルケトンには3種の異性体があり、その製法も二、三報告されている。^{1~4)}我々はさきに1-ナフトイルクロライドとナフタリンとを無水塩化アルミニウムを縮合剤として二硫化炭素溶媒中で反応せしめ、1,1'-ジナフチルケトンを容易に合成することを報告したが、⁵⁾その反応生成物中には主成分の1,1'-体のほか1,2'-体の副生することが推定される故、今回その分別と単離を確認せんと本実験を行った。

2. 実 験

2. 1 試 料

ナフタリンは再結品を、二硫化炭素、無水塩化アルミニウムはいづれも市販一級品を用いた。また1-ナフトイルクロライドは次の順序で本実験室にて合成したものをを用いた。すなわちナフタリンと臭素より1-ブromナフタリン (b. p. 141—4°C/15mmHg, 収率73%)を得、これをグリニヤール法で炭酸ガスと反応せしめて1-ナフトエ酸 (m. p. 159—161°C, 収率46%)とする。また他法としてナフタリンをホルマリン塩酸法 (塩化亜鉛触媒)により1-クロルメチルナフタリン (b. p. 154—5°C/14mmHg, 収率71%)とし、これをアルカリ性過マンガン酸カリウム酸化により1-ナフトエ酸 (m. p. 159—160°C, 収率63%)とした。つぎにこの1-ナフトエ酸と五塩化リンとを反応せしめ1-ナフトイルクロライド (b. p. 165—7°C/14mmHg, 収率93%)とした。

2. 2 実 験 法

一般にフリーデル・クラフト反応を行うような忌湿状態を保った四口フラスコを用い、1-ナフトイルクロライド13g, ナフタリン8.7gを二硫化炭素50mlに溶解し、30°Cに加温し、かきまぜながら塩化アルミニウム粉末13.5gを徐々に加える。その後さらに40—45°Cで2時間かきまぜ反応せしめ、これを水—塩酸中に注ぎ加水分解し、この液を加温して二硫化炭素を留去後、ベンゼン150mlし塩酸層を分離、ベンゼン層を希塩酸さらに水で3回洗浄し、さらに希アルカリ溶液と水で

清浄する。次にベンゼンを留去し残液を減圧蒸留する時は b. p. 247—51°C/7mmHg で黄色の粗ケトン 14.2g (収率73.7%)を得た。

これをアセトンより再結晶するときは m. p. 99—100°C の無色結晶物 7.5g を得る、これは明らかに本反応の主成分 1,1'-ジナフチルケトン (I) である。一方この母液よりアセトンを留去せしめ、リグロインで再結晶するとやや透明な淡黄色塊状結晶 (A) と不透明な黄白色小粒状の結晶 (B) の二種類析出する故、これ等を丁寧に肉眼で選別し、(A) をアセトンより再結晶するときは m. p. 98—100°C の無色結晶となり (I) と同一のものが得られる。また (B) をエタノールより再結晶するときは m. p. 134—6°C の無色結晶が得られる。さらにアセトン母液およびエタノール母液より各溶媒を留去し、リグロインによる再結晶と分離を行い、それぞれを再結晶する。この操作をくり返し、(I) m. p. 98—100°C の結晶 12.3g (収率64%) と (II) m. p. 134—6°C の結晶 1.3g (収率6.7%) が得られた。この両者の融点はそれぞれ文献値と一致し、1,1'-ジナフチルケトン (I) と 1,2'-ジナフチルケトン (II) であることが確かめられた。なお元素分析値は次の如し (括弧内は計算値)。

(I) C : 89.43% (89.34%), H : 5.18% (5.00%)。

(II) C : 89.05% (89.34%), H : 4.97% (5.00%)。

3. 考 察

ナフタリンの陽性試薬による置換反応は一般にその 1-位に起き易いことは既に多くの実験例で示されているが、二硫化炭素溶媒中における フリーデル・クラフト反応による アシル化においてはその 2-位も若干攻撃をうけることが想定されている。けれどもその反応条件が未だ明解にされておらず、その生成率も小なるため分別はなかなか困難な場合が多い。幸いに本実験では両者がリグロイン溶液より異った結晶形として別々に析出することによりそれらの分別に成功した一例と考えられる。なおこのような例として既報のアセトナフトンピクラートの場合がある。

また試料合成実験中 1-クロルメチルナフタリンのアルカリ性過マンガン酸カリウム酸化の場合、条件によっては理論量以上の過マンガン酸カリウムが消費され収量は却って低下するのを認めたが、これは側鎖のみならず核も侵されるためかと思われる。

4. 結 言

1-ナフトイルクロライドとナフタリンを二硫化炭素中で無水塩化アルミニウムにより反応せしめるときは主成分として 1,1'-ジナフチルケトンをうるが、この際さらに少量の 1,2'-ジナフチルケトンが副成することを見出しその単離に成功した。両者の比は本実験の場合は大体 10 : 1 であった。

文 献

- 1) F. F. Blicke, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2843.
- 2) Tschitschibabin, C., 1914 I, 1658.
- 3) Grignard, et al., A. ch., [9] **12**, 382.
- 4) Beckmann, et al., Ber., **56**, 353.
- 5) 野路, 桑田, 富大工紀要, **12**, 36.
- 6) 野路, 島尾, 富大工紀要, **11**, 38.

(昭和37年10月31日受付)

アセチレングライコール類の研究 (VⅢ)

カーバイドとアセチレンを共用した 2,5-ジメチル-
3-ヘキシン-2,5-ジオールの合成

野 路 末 吉
島 尾 一 郎

A study of Acetyleneglycols (Ⅷ)

Synthesis of 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol from carbide
and acetone, introducing acetylene gas together.

Sueyosi NOZI
Itiro SIMAO

In a preparation of 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol from calcium carbide powder and acetone in ethyl ether in presence of KOH, we have found that yield of the diol has been increased when acetylene gas has been used together. The yield was 63.4%.

1. 緒 言

我々はカルシウムカーバイド（以下カーバイドと言う）とケトン類を溶媒中 水酸化カリウムの存在で反応せしめる方法によって十数種の アセチレングライコール類を合成してきた¹⁾。この方法は収率の良いものもあるが一般に比較的低いのでその改良法を目下研究しつつあるが、本報ではアセチレンを共用して反応せしめ 2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを合成した結果につき報告する。

2. 実 験

内容 500ml の四口フラスコ中に水酸化カリウム碎末（48メッシュ以上）、カーバイド末（60メッシュ以上、カーバイド立方約260）および乾燥エチルエーテルを入れ、はげしくカキマゼつつ、この中へカーバイドより発生せしめ一度ガスタンクに貯えたアセチレンガスを乾燥塔を通して導入しつつ、アセトンを滴下する。反応は多少発熱性であるから水浴中で所定温度を保たしめた。反応の進むにつれて内容物は次第に粘稠性を増しやがて半固体状となり カキマゼ不能となる、これを一夜放置する。内容物は表面が赤褐色で内部は黄色である。これに15%塩酸を加え十分加水分解せしめ、エーテル層と水層を分別し、水層はエーテルで3回抽出し、これを先のエーテル層に合し希アルカリ溶液、水で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥したのちエーテルを留去し減圧蒸留すると少量の初留分が留出した後主留分 b. p. 101—4°C/12mmHg (105—8°C/15mmHg) を得る。これを放置すると直ちに淡黄色の固体となる、ベンゼンより再結晶する時 m. p. 94—5°C の 2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを得る。

本品は次の如くジベンゾエートとして確認した。2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール (0.7g) を

ピリジン (3ml) に溶かし、塩化ベンゾイル (1.7g) を加え暫時加温したのち冷水 (10ml) 中に注ぎ、生成沈殿を希炭酸水素ナトリウム溶液で洗いメタノールより再結晶するとき m. p. 113.5—4.5°C のジベンゾエート (1.4g) を得る。これの分析値次の如し (カッコ内は理論値) $C_{22}H_{22}O_4$ C: 75.41% (75.57%), H: 6.33% (6.55%)。

また初留分を集め再蒸留すると b. p. 17—20°C/12mmHg の無色液体を得る。本品は 2-メチル-3-ブチン-2-オールであるが、次の如く p-ニトロベンゾエートとして確認した。即ち 2-メチル-3-ブチン-2-オール (0.5g) をピリジン (3ml) に溶かし、p-ニトロベンゾイルクロライド (1.5g) を加えジオール同様に処理しメタノールより再結晶し淡黄色 m. p. 125—6°C の p-ニトロベンゾエートを得る。分析値は次の如し (カッコ内は理論値) $C_{12}H_{11}NO_4$ N: 6.33% (6.44%)。

実験結果を表—1 に示す。

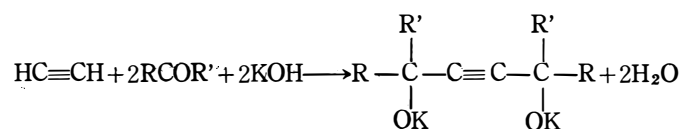
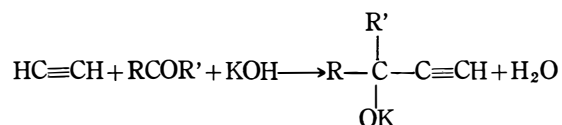
表—1

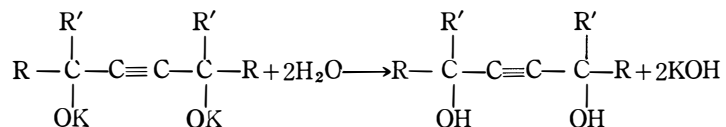
実験 番号	CaC ₂ (g)	KOH (g)	アセトン		アセチレン		エチル エーテ ル (ml)	反応温度 (°C)	収量 (g)	収率 (%)
			量 (g)	滴下時間 (hr)	量 (l)	導入時間 (hr)				
1	—	15	11.6	—	3.6	2.5	250	13—15	2.6	18.3
2	—	20	11.6	—	3.6	2.5	250	15—18	3.0	21.0
3	—	25	11.6	—	3.6	2.5	250	15—18	3.6	25.3
4	—	30	11.6	—	3.6	2.5	250	15—18	6.0	42.2
5	—	20	11.6	2	3.6	2.5	250	17—20	6.1	43.0
6	a)	20	11.6	2	3.6	2.5	250	17—20	7.7	54.2
7	8	20	11.6	2	2.5	2.5	250	2—4	7.0	49.3
8	8	20	11.6	2	2.5	2.5	250	16—18	7.9	55.6
9	8	20	11.6	2	2.5	2.5	250	30—33	9.0	63.4
10	20	20	11.6	2	—	—	250	18—20	3.6	25.3
11	8	20	11.6	2	2.5	2.5	b)	30—33	5.7	40.0

- a) CaO 15g 添加,
b) ベンゼン 250ml.

3. 考 察

水酸化カリウムの存在下におけるアセチレンとケトンの反応は次式の如く考えられている。





我々が前報に記した如き カーバイドとの反応と共に 上記の反応も同時に起っていると考えられる。

4. 結 言

カーバイド末とアセトンをエチルエーテル中にて 水酸化カリウムを縮合剤として反応せしめ 2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを合成する場合, アセチレンを共用するときは収量の増大をもたらすことができることを知った。最高収率は63.4%であった。

なおこの際少量副生する 2-メチル-3-ブチン-2-オールを単離, 確認した。

文 献

- 1) 野路, 他, 富大工紀 11巻32頁

(昭和37年10月31日受付)

ハロゲン化炭化水素と金属類との反応性の研究 (第1報)※

塩化ベンジルまたは臭化ベンジルと各種金属との反応

浅 岡 忠 知 ・ 作 道 栄 一
柳 田 宏 ・ 中 野 栄 一
高 桑 栄 一

Studies on the Reactivity of Some Halogenohydrocarbons for various Metals. (I).

Reaction between Benzyl Chloride or Bromide and Many Sorts of Metals.

Tadatomo ASAOKA Eiiti TUKURIMITI
Hirosi YANAGIDA Eiiti NAKANO
Eiiti TAKAKUWA

Many experiments for the behavior of aluminum on various organic polychlorocompounds such as carbon tetrachloride, trichloroethylene, tetrachloroethane and pentachloroethane hither-to have been carried out in the authors' laboratory. In this paper, using benzyl chlorid or bromide as monohalogenoaryl the reaction between 14 sorts of metals and them are studied, and the following results are summarized.

(1) In most metals benzyl bromide are more reactive than benzyl chloride and these facts are considered to be ascribed to carbon-halogen bond strength (bond distance and bond stretching force).

(2) The initiation temperature of reaction may be related to the electrosolution voltage of respective metal and the metals having the marked reactivity are Fe for benzyl chloride and Fe, Cd, Cr, Zn, for benzyl bromide.

(3) When a small amount of one metal is added to the other, the reactivity of the mixture is considerably retarded or promoted.

(4) From the determination of evolution rate of HX and the effects of the electrosolution voltage or ligroin added as the nonpolar solvent on these reactions, the reaction mechanism is presumed to be the ionization of the metals accompanying dehalogenation of benzyl halides in the first stage and Friedel-Crafts dehydrohalogenation in the second.

1. 緒 言

首題に属する研究としては従来浅岡等が四塩化炭素と金属アルミニウムとの反応について多数の報告など^{1)~10)}を行って来ているし、更に未発表の研究としてトリクロロエチレンや四塩化エタンや五塩化エタンと金属との反応を行っているが、ここでは多ハロゲン化炭化水素でないモノハロゲン化アルキルやモノハロゲン化アリルと金属との反応について種々行つたうちで割に実験結果の整理し易い副題の研究について報告するものである。

2. 試料および実験方法

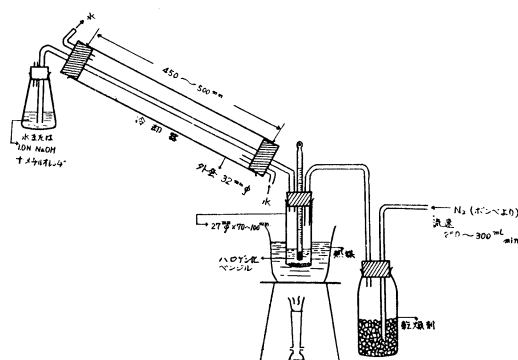
(I) 試料 塩化ベンジルは市販化学用品で分子量124~126, n_D^{20} 1.5383~8, d_4^{20} 1.1004 で純品(分子量126.6, n_D^{25} 1.5415, d_4^{20} 1.1002)に近似であった。臭化ベンジルはトルエンの臭素化により作って精製, 精留したもので分子量 174, n_D^{20} 1.5785, 融点 -4.0°C , 沸点 $195\sim 205^{\circ}\text{C}$ で純品(夫々 171, —, -3.9°C , $198\sim 199^{\circ}\text{C}$)に近似であった。金属類は次の14種類で市販化学用またはこれに準ずるもので粒度はそれぞれ次の如くであった。

Cd, Sn (16~40mesh 切削片), Ti (20mesh), Zn (20~40mesh), Al (30mesh上), Mg (40~50mesh, 50mesh下), Ni (約50mesh, 細粉), Fe (細粉), Cr, Cu, Mo, Sb, W, Pb (何ずれも微粉)

〔Mg と Ni については 2 種の粒度のものを使用したので必要によりその何ずれであるかを明示する〕

さらにリグロインは市販化学用品を硫酸で処理して精製し, $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ の留分を採った。

(II) 実験方法 実験装置の概略は図—1 に示されるが, 反応管としては経 27mm ϕ ×高さ 70~100mm の円筒管を使用しこの中に 7.0g の塩化ベンジルまたは 9.45g の臭化ベンジル〔共に 0.055mol〕と 1.0g の金属類をとり, その上部へポンプよりの窒素を乾燥剤を経由して流速 250~300ml/min. で通しつつ油浴または適當の熱媒溶にて, 数回の予備実験にて推定される適當温度に加熱して, 瞬間的に HX を発生する最低温度を各金属について求めてこれをその金属の反応開始温度とした。



図—1 実験装置の概略

次に各金属について 2 つ以上の温度に於て 1.0N の NaOH 溶液の 10ml を中和するだけの

HCl 即ち 0.01mol の HX を発生するに要する時間を測定して反応温度と反応時間との関係を調べた。

さらに反応開始温度の $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 上の温度で10個, その他の温度で 9 個の反応速度の測定を行った。これは HX 吸収容器に 1.0N の NaOH の溶液の 10ml を次々追加して行ってメチルオレンジ指示薬によってその 10ml, 20ml, 30ml, 40ml および 50ml を夫々中和するに相当する HX を発生する時間を記録して行ったものである。

3. 実験結果および考察

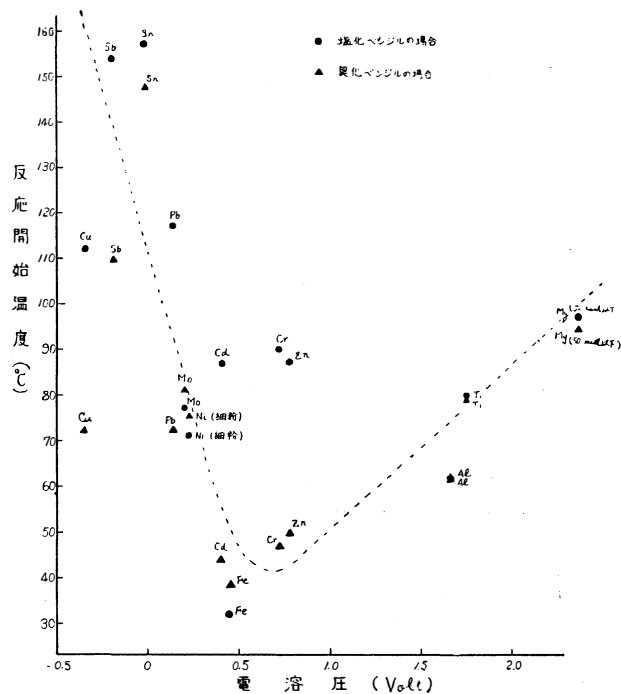
(I) 実験結果 ハロゲン化ベンジルと各種金属との反応開始温度については 表—1 に示される結果が得られている。この表には便宜上便覧などより 転載した各種金属の電溶圧の値を第 4 欄に掲げた。

表—1 ハロゲン化ベンジルと各種金属との反応開始温度と金属の電溶圧との関係

金属の種類	塩化ベンジルの場合 $^{\circ}\text{C}$	臭化ベンジルの場合 $^{\circ}\text{C}$	金属の電溶圧 Volt	金属の種類	塩化ベンジルの場合 $^{\circ}\text{C}$	臭化ベンジルの場合 $^{\circ}\text{C}$	金属の電溶圧 Volt
Cu	112	72	-0.34	Fe	32	39	0.44
Sb	154	110	-0.2	Cr	90	47	0.71
Sn	157	148	-0.03	Zn	87	50	0.76
Pb	117	73	0.13	Al	62	62	1.66
Mo	77	81	0.2	Ti	80	79	1.75
Ni(細粉)	71	76	0.23	Mg	97	95	2.38
Cd	87	44	0.40	(50mesh下) W	128	108	—

この表の第2或は第3欄の値を第4欄に対して plot したのが図-2である。

図-2 ハロゲン化ベンジルと各種金属との反応開始温度と金属の電溶圧との関係。

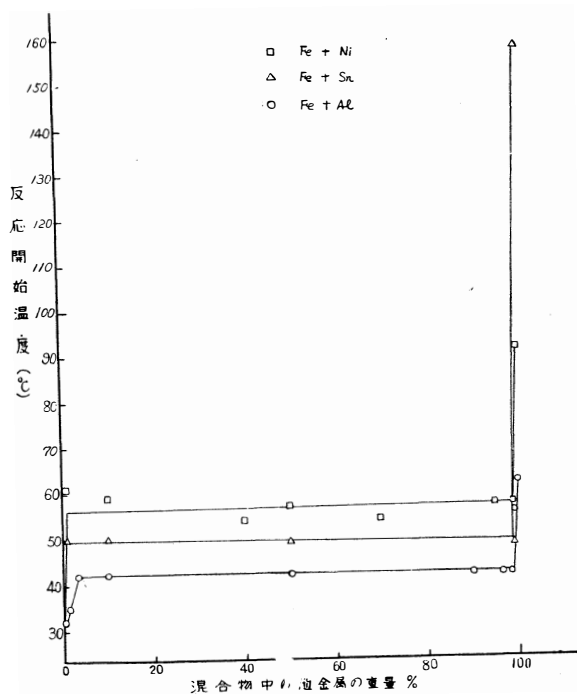


次に Fe と他の金属との混合物による反応の際の反応開始温度については相手金属として Al, Sn および Ni の3種を選んで行った実際の結果は表-2で示され、これより図-3が得られる。

表-2 塩化ベンジルの Fe と種々の金属との混合物による反応開始温度

相手金属 の種類	Fe の g 数	相手金属の 数 g	反応開始温 度 °C	相手金属 の種類	Fe の g 数	相手金属の 数 g	反応開始温 度 °C
Al	1.00	0.00	32	Sn	0.99	0.01	50
	0.99	0.01	35		0.90	0.10	50
	0.97	0.03	42~43		0.50	0.50	49
	0.90	0.10	42.7		0.01	0.99	48
	0.50	0.50	42		0.00	1.00	157
	0.10	0.90	42.8	Ni	0.99	0.01	61
	0.03	0.97	42~43		0.90	0.10	59
	0.01	0.99	42~43		0.60	0.40	54
	0.005	0.995	56		0.50	0.50	57
	0.00	1.00	62		0.30	0.70	54
					0.05	0.95	57
					0.01	0.99	57
					0.00	1.00	91

図-3 塩化ベンジルの Fe と種々の金属との混合物による反応開始温度



次に反応温度と反応時間との関係は表-3, 4 および 5 に示され, そのうち表-3 は塩化ベンジル。の場合, 表-4 は臭化ベンジルの場合, 表-5 は塩化ベンジルについてリグロイン添加の場合である

表-3 塩化ベンジルと各種金属との反応温度と反応時間の関係

金属の種類	反応温度 °C	反応時間 min.	金属の種類	反応温度 °C	反応時間 min.
Sn	157	163	Cr	115	92
	160	136		120	69
	165	102		130	43
	170	65	Zn	80	~180
	175	48		90	205
Sb	157	59		100	107
	167	31	Ni (約50 mesh)	110	52
	177	16		90	15
Pb	117	201		95	9
	140	113	Al	100	6
W	128	146		105	5
	150	71		110	(131sec.)
Mg (40~50 mesh)	115	125	Ti	62	157
	120	65		65	132
	125	31		70	73
	130	10		75	36
	140	(110sec.)		80	19
	90	—		80	12
	110	165		90	(90sec.)

表—4 臭化ベンジルと各種金属との反応の反応温度と反応時間の関係

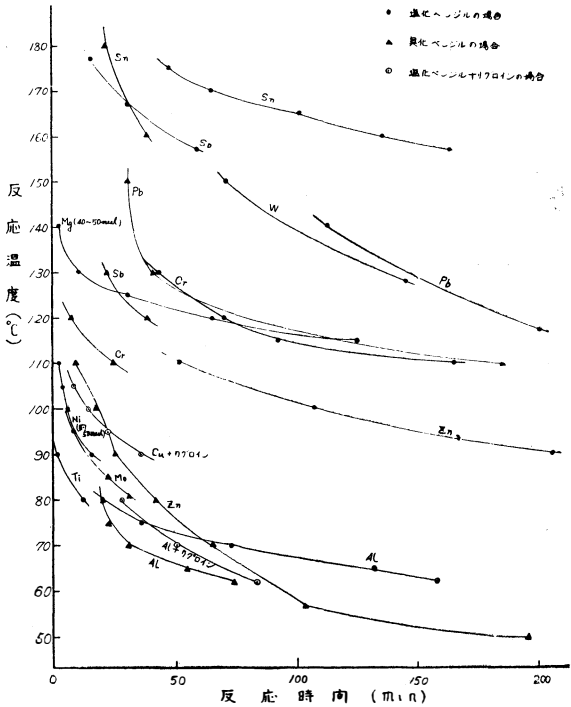
金属の種類	反応温度 °C	反応時間 min.	金属の種類	反応温度 °C	反応時間 min.
Sn	148	—	Zn	60	103
	160	38		70	65
	180	22		80	42
Pb	73	—		90	25
	110	185		100	17
	130	42	Mo	110	9
	150	31		81	31
Sb	110	—		85	22
	120	38		100	6
	130	22	Al	67	74
	47	—		65	54
Cr	110	24		70	30
	120	7		75	22
	50	194		80	19

表—5 塩化ベンジルと各種金属との反応の反応温度と反応時間の関係
〔リグロイン添加の影響〕

金属の種類	リグロイン添加量g	反応温度 °C	反応時間 min.
Cu	0	112	瞬間
	7.0	90	36
		95	22
		100	14
		105	7
Fe	0	32	瞬間
	7.0	61	"
	21.0	60	"
	35.0	62	(78sec.)
Al	0	62	157
		65	132
		70	73
		75	36
		80	19
	7.0	62	83
		70	50
		80	28

これ等の 表—3~5 の結果をまとめて図示すると 図—4 が得られる。

図—4 ハロゲン化ベンジルと各種金属との反応の反応温度と反応時間の関係



さらに反応速度即ち脱ハロゲン化水素の速度を測定した結果は表—6 および 7 に示され、それぞれ塩化ベンジル、臭化ベンジルについてのものであり、これ等を一つの図にまとめると 図—5 が得られる。

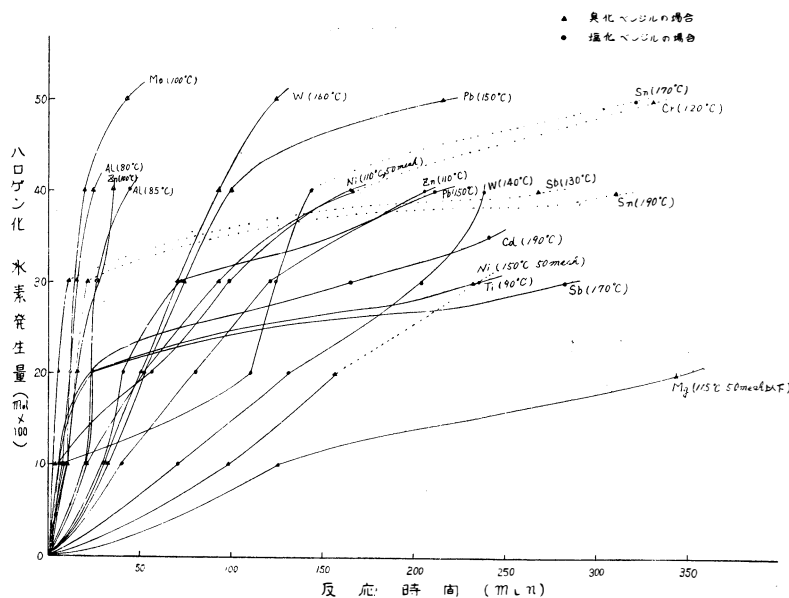
表—6 塩化ベンジルと各種金属との反応速度

実験番号	金属の種類	反応温度 ℃	H Cl 発生量 mol				
			0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
C—1	Al	85	min 20	min 23	min 26	min 45	min ~90
2	Sn	170	7	110	123	144	~321
3	Ni (約50m)	110	6	57	98	164	—
4	Zn	110	40	80	121	205	—
5	Pb	150	29	40	73	211	—
6	W	140	70	132	203	238	—
7	Cd	90	6	27	164	241	—
8	Ti	90	7	25	235 (0.029mol)	— (0.035mol)	—
9	Sb	170	20	27	283	—	—

表—7 臭化ベンジルと各種金属との反応速度

実験番号	金属の種類	反応温度 ℃	H Br 発生量 mol				
			0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
B—1	Mo	100	min 6	min 11	min 14	min 21	min 43
2	Al	80	11	12	15	24	—
3	Zn	100	10	17	25	34	—
4	W	160	33	50	71	93	123
5	Pb	150	31	52	74	99	217
6	Cr	120	21	52	92	167	~331
7	Sb	130	3	5	10	~268	—
8	Sn	190	11	15	21	~309	—
9	Ni (約50m)	150	98	156	~232	—	—
10	Mg (50m下)	115	125	344	—	—	—

図—5 ハロゲン化ベンジルと各種金属との反応速度



(Ⅱ) 実験結果の考察 先ず反応開始温度については表—1 より臭化ベンジルの方が塩化ベンジルよりも低いものが多数あるので、臭化ベンジルの方が金属と反応し易い事が知られたのであるが、これは C—Br 結合の方が C—Cl 結合よりも結合エネルギーが低い事から妥当な結果と云える。また反応開始温度と電溶圧との関係は図—2 よりして大局的にみて略規則的であって、最適範囲の電溶圧をもつ金属の反応性が優れていると解される。これはこの反応の第1段階が金属のイオン化を伴うハロゲン化物の生成に依るハロゲン化ベンジルよりの脱ハロゲンであることを推定させるものである。そして塩化ベンジルでは Fe 丈けであるが、臭化ベンジルでは Fe, Cd, Cr および Zn の4種の金属が反応性が高いのは興味深い。

つぎに Fe と他の金属との混合物による反応の際の反応開始温度については相手金属として Al, Sn および Ni の3種の場合について図—3 が得られているが、この結果は少量添加による反応の促進や阻害を示すものとして役立つと考えられる。

反応温度と反応時間との関係は表—3, 4 および 5 であって、その各表の反応温度の欄中に下線を引いた数値はそれぞれの金属についての反応開始温度である。これらの3つの表の結果をまとめた図—4 を見れば反応時間は反応温度の上昇と共に 割に規則的に短縮している事が判る。また塩化ベンジルの反応について 無極性溶媒であるリグロインを添加した場合には、反応が瞬間的であって反応時間の測定が困難であった Cu や Fe についてその測定が可能になり (詳細には Cu については反応開始温度が下がって測定可能になり、Fe については反応開始温度が上昇し多量のリグロインの添加によって測定出来る目安がやとついた)、さらにリグロイン添加なしでも測定出来た Al に対しては反応速度の増加を来した。

これらの結果はこの反応が第1段階がハロゲン化ベンジルの脱ハロゲン反応であり、第2段階がそこに生成したハロゲン化金属によるフリーデル・クラフツ反応である逐次反応である為に、二つの素反応に対する温度の影響と溶媒の影響がそれぞれ絡み合って上記の結果になったものと推定される。尚著者等の研究室では $AlCl_3$ 触媒反応についてリグロインやデカリンなどの非極性溶媒による反応促進効果を見出しているが、これらに関しては未発表である。

さらに反応速度即ち脱ハロゲン化水素の速度の測定結果から得られた図—5 については、統一した基準からの反応速度の比較は出来ないが、類似の温度で行った反応同志についての塩化物と臭化物の差や金属間の差の比較が可能であるから大勢を掴む事が出来て便利である。またこの図の曲線からは 2~4 時間以内に 0.03~0.04mol またはそれ以上のハロゲン化水素の発生が起ることが認められ、これはハロゲン化ベンジルの使用量 0.055mol に対して 5~7割 またはそれ以上に相当するので、第2段階の F.C. 反応によって分子間の脱ハロゲン化水素反応が進行している結果に他ならない。0.01mol HX 発生の際の反応生成物の平均分子量が試料の約20%増加している事も F.C. 型縮合の進行を支持している。さらに補記すると、反応生成物は殆んどが黄褐色液状で僅かに紫色の蛍光を有するが、Al の場合は白色糸状固体、Fe の場合はベンゼン可溶の赤紫色の固体であった。

4. 総 括

(i) 各種金属類との反応性は臭化ベンジルの方が塩化ベンジルよりも大である事が認められ、これは炭素とハロゲンとの結合の強さによるものと解された。

(ii) 反応開始温度と金属の電溶圧との関係曲線には極小がある事即ち特定範囲の電溶圧をもつ金属類はハロゲン化ベンジルに対して高い反応性を示す事が明かになった。

(iii) 一つの金属に他の金属の少量を加えるとハロゲン化ベンジルに対する反応性が可成り阻害或は促進される事が認められた。

(IV) 反応温度の上昇による反応時間の短縮は大略規則的であり、リグロイン添加の場合も類似

であった。

(V) ハロゲン化水素の発生速度の測定や金属の電溶圧の影響や リグロイン添加の影響からして反応機構が推定された。

文 献

※ 日本化学会第15年会（昭和37年4月4日）に発表。

- 1) 浅岡, 中原, 滝川, 森: 日本化学会（昭和22年4月4日）に発表
- 2) 浅岡: 本誌, 3, 49 (1951): 4, 52 (1952)
- 3) 浅岡, 安川, 荒館: 本誌, 4, 58 (1952)
- 4) 浅岡, 安川, 金盛, 荒館: 本誌, 5, 32 (1954)
- 5) 浅岡, 安川, 高田: 本誌, 6, 35 (1955)
- 6) 浅岡: 化学, 11, 414 (1956)
- 7) 安川, 浅岡, 堀岡: 本誌, 10, 59 (1959)
- 8) 浅岡, 安川, 伊藤: 工化, 63, 957 (1960)
- 9) 浅岡, 安川, 広田, 長沢, 菊賀, 石黒: 工化, 64, 881 (1961)
- 10) 安川, 浅岡: 金属表面技術, 13, 387 (1962)

（昭和37年10月31日受付）

無水塩化アルミニウム系触媒に対する他物質 添加の影響の研究 (第5報) ※

ドデシルおよびオクタデシルベンゼンの移換反応の際
の触媒としての無水塩化アルミニウムに対する各種金
属無機塩類などの添加効果について

浅 岡 忠 知 ・ 作 道 栄 一
島 田 正 成 ・ 渡 辺 孜

Effects of Various Substances on the Anhydrous Aluminum Chloride or Allied Catalyst: V. Effects of Various Metals and Inorganic Salts on the Aluminum Chloride for the Disproportionation of Dodecyl Benzene or Octadecyl Benzene.

Tadatomo ASAOKA Eiiti TUKURIMITI
Masanari SIMADA Tutomu WATANABE

In the preceding paper it was shown that considerably available results were obtained by the addition of many sorts of metals or inorganic salts to the AlCl_3 or FeCl_3 as the catalyst for the reaction of Ketone synthesis, the polymerization of olefins, the alkylation of benzene with alkyl chlorides and the isomerization of α -bromonaphthalene to β -compound respectively. Now the similar studies on the disproportionation of dodecyl benzene or octadecyl benzene with AlCl_3 are carried out. The results obtained are given in the following summary.

- (1) Effects of 11 sorts of metals and 5 sorts of inorganic salts are studied for the disproportionation of dodecyl benzene or octadecyl benzene with AlCl_3 .
- (2) Many sorts of metals and inorganic salts gave the positive effects.
- (3) As the searching of the optimum in respective substance required to obtain the enhanced effect, the mol ratio of these substances to AlCl_3 catalyst were checked.
- (4) These results roughly resembled with the outline for the effect of various metals and inorganic salts in the preceding reports e.g. the alkylation reaction of benzene with alkyl chlorides.

1. 緒 言

無水塩化アルミニウム又は無水塩化鉄触媒に金属類や無機塩類などを添加した場合の効果について、既に一連の研究としてケトン合成反応¹⁾、オレフィン重合反応²⁾、ベンゼンのアルキル化反応³⁾、 α -ブromonaphthalenの異性化反応⁴⁾について行っており、いずれも目的反応に対して正効果のある諸添加物の相当数ある事が判った。本報においては更にアルキルベンゼンの移換反応の際の添加効果について検討した。

2. 試料および実験方法

(I) 試料 無水塩化アルミニウムは市販一級品を粉碎して使用。使用アルキルベンゼンは両者共にベンゼンを、 AlCl_3 を触媒として塩化アルキルによって、アルキル化して製したものであって、その基となる塩化ドデシルは市販一級のラウリルアルコールを五塩化リンで塩素化して作り、塩化ステアルルは市販品を用いた。塩化アルキルは、それぞれ反応生成物の $145\sim 155^\circ\text{C}/6\text{mm}$ および $198\sim 208^\circ\text{C}/3\sim 4\text{mm}$ の留分を集めたものである。その物理的性質は次の如くである。

	分子量	d_4^{30}	n_D^{30}
トデシルベンゼン	250	0.8534	1.4813
オクタデシルベンゼン	327	0.8566	1.4821

金属類は表—1 に掲げる11種類で市販の化学用またはそれに準ずるものを使用した。

表—1 使用金属類の概要

種類	状態	粒度	種類	状態	粒度
Al	粒状	40m下	Sb	微粉	—
Mg	"	50m下	W	"	—
Fe	細粉	—	Pb	"	—
Ni	"	—	Cu	"	—
Cr	微粉	200m下	Sn	"	—
Mo	"	—			

無機塩類は、 NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2CO_3 , および CaCO_3 の5種類で何ずれも市販一級品の粉状のものを使用。

(II) 実験方法 実験条件は大要次の表—2 に示される。

表—2 実験条件

アルキルベンゼン		ドデシルベンゼン	オクタデシルベンゼン
反応条件			
反応温度	$^\circ\text{C}$	80 ± 0.5	100 ± 0.5
反応時間	hrs.	5	5
使用量	g	20.0(0.0871モル)	20.0(0.0648モル)
AlCl_3 使用量	g	1.50(0.0115モル)	同左
金属添加量	基準量	触媒と等モル	"
	量の変化として	触媒の $\frac{1}{2}$, 2モル	"
無機塩類添加量	基準量	触媒の $\frac{1}{2}$ モル	"
	量の変化として	触媒と等モル, 2モル	"

次に実験操作は内容 約200ml の硬質ガラス製の三つ口フラスコに流動パラフィン封付のかきまぜ棒、温度計、塩化水素の排出口などを装備したものを反応容器とし、これにドデシルー、またはオクタデシルベンゼンを入れておき、先ず金属類または無機塩類を添加して后、速やかに AlCl_3 を粉碎、秤量して添加し、約360r.p.m.のかきまぜの下で、それぞれの反応温度に 5hrs. 反応を進行させた。生成物は常法で分離精製后、減圧分留を行ないそれぞれ、 $140\sim 235^\circ\text{C}/5\sim 6\text{mm}$, または $196\sim$

260°C/2~3mm の留分を集めて平均分子量を主体とし、 d_4^{30} 、 n_D^{30} などを測定して移換反応に対する添加物の影響を検べた。

3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 添加物が基準量の場合のドデシルー、およびオクタデシルベンゼンの各の結果についてはそれぞれ表—4、表—6に、一方添加量を変化させた場合の結果については、それぞれ表—5、および表—7に示す如く概括される。

表—4 ドデシルベンゼンの場合の添加物の種類と反応生成物の性質(基準量)

整理 番号	添 加 物 の 種 類	反 応 生 成 物 の 性 質			収 量 g	
		平均分子量	n_D^{30}	d_4^{30}	蒸 留 物	di—ドデシル ベンゼン
1	W	308	1.4855	0.8617	10.1	3.7
2	Sn	308	1.4820	0.8554	10.3	3.8
3	CaCO ₃	307	1.4837	0.8576	10.9	4.0
4	Pb	304	1.4818	0.8550	12.8	4.4
5	Na ₂ CO ₃	302	1.4820	0.8550	12.6	4.2
6	Sb	301	1.4841	0.8594	10.7	3.5
7	Cu	289	1.4827	0.8565	12.5	3.3
8	MgSO ₄	285	1.4854	0.8591	11.8	2.8
9	Na ₂ SO ₄	284	1.4871	0.8634	10.0	2.3
10	Al	284	1.4861	0.8602	11.0	2.5
11	Cr	275	1.4826	0.8565	12.0	2.1
12	Ni	274	1.4860	0.8628	9.0	1.5
13	Blank	272	1.4866	0.8619	10.0	1.6
14	Fe	271	1.4860	0.8618	9.1	1.4
15	Mg	265	1.4834	0.8580	11.4	1.4
16	Mo	258	1.4870	0.8616	10.0	0.7
17	NaCl	256	1.4835	0.8571	13.0	0.9

表—5 ドデシルベンゼンの場合の添加物の種類と量の変化による影響

整理 番号	添 加 物		反 応 生 成 物 の 性 質			収 量 g	
	種 類	量	平均分子量	n_D^{30}	d_4^{30}	蒸 留 物	di—ドデシル ベンゼン
1	Mg	½	315	1.4832	0.8584	9.9	3.3
	"	1	265	1.4834	0.8580	11.4	1.4
2	Pb	½	274	1.4822	0.8552	12.4	2.8
	"	1	304	1.4818	0.8550	12.8	4.3
	"	2	253	1.4813	0.8550	12.2	0.5
3	Sb	½	293	1.4841	0.8559	10.3	2.9
	"	1	301	1.4841	0.8594	10.7	3.5
	"	2	283	1.4837	0.8575	11.3	2.5
4	Cr	½	294	1.4830	0.8566	11.6	3.3
	"	1	275	1.4826	0.8566	12.0	2.1
	"	2	275	1.4820	0.8552	12.3	2.1

5	Mo	½	293	1.4862	0.8636	12.3	3.5
	"	1	258	1.4870	0.8616	10.0	0.7
6	Al	½	277	1.4861	0.8602	11.0	2.0
	"	1	284	1.4853	0.8617	9.8	2.5
7	NaCl	½	256	1.4835	0.8571	13.0	0.9
	"	1	280	1.4828	0.8569	12.1	2.5
	"	2	274	1.4825	0.8548	12.8	2.2

(添加物の量は AlCl_3 のモル数に対する比)

表—6 オクタデシルベンゼンの場合の添加物の種類と反応生成物の性質 (基準量)

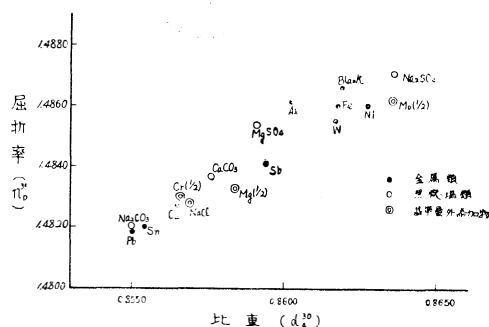
整理 番号	添加物の 種類	反応生成物の性質			収 量 g	
		平均分子量	n_D^{30}	d_4^{30}	蒸 留 物	di—オクタデ シルベンゼン
1	Cu	393	1.4864	0.8671	6.4	1.6
2	Na_2CO_3	390	1.4827	0.8593	5.5	1.3
3	Pb	388	1.4311	0.8560	7.1	1.6
4	CaCO_3	386	1.4833	0.8613	7.4	1.7
5	Sn	382	1.4819	0.8570	6.5	1.4
6	W	380	1.4910	0.8702	6.9	1.4
7	Mg	380	1.4865	0.8637	6.5	1.3
8	Cr	378	1.4833	0.8624	5.0	0.9
9	Ni	359	1.4885	0.8690	5.0	0.6
10	Blank	353	1.4920	0.8750	6.3	0.6
11	Sb	345	1.4869	0.8666	3.0	0.2
12	Na_2SO_4	345	1.4933	0.8752	5.4	0.3
13	Fe	345	1.4872	0.8658	4.4	0.3
14	MgSO_4	341	1.4888	0.8675	5.1	0.2
15	Mo	340	1.4880	0.868	4.4	0.2
16	NaCl	337	1.4845	0.8636	5.8	0.2
17	Al	322	1.4860	0.8601	5.4	—

表—7 オクタデシルベンゼンの場合の添加物の種類と量の変化による影響

整理 番号	添 加 物		反 応 生 成 物 の 性 質			収 量 g	
	種 類	量	平均分子量	n_D^{30}	d_4^{30}	蒸 留 物	di—オクタデ シルベンゼン
1	Pb	½	362	1.4832	0.8612	6.0	0.8
	"	1	338	1.4811	0.8560	7.1	1.6
2	NaCl	½	337	1.4845	0.8636	5.8	0.2
	"	1	387	1.4831	0.8577	6.4	1.4
3	CaCO_3	½	386	1.4833	0.8613	7.4	1.7
	"	1	343	1.4813	0.8580	8.5	0.4
4	Mg	½	381	1.4875	0.8661	7.0	1.4
	"	1	380	1.4865	0.8637	6.5	1.3
5	Sb	½	375	1.4890	0.8707	5.5	1.0
	"	1	345	1.4869	0.8666	3.0	0.2

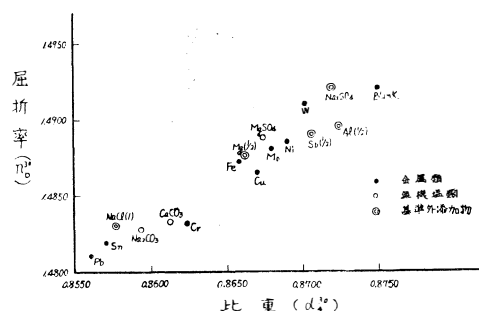
図—5 屈折率と比重との関係

(ドデシルベンゼンの場合)



図—6 屈折率と比重との関係

(オクタデシルベンゼンの場合)

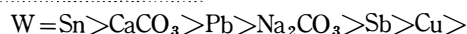


(Ⅱ) 実験結果の考察 先ず各反応中、オレフィン類だと思われる初留分について接触還元を行った結果、ドデシルベンゼンの場合には二重結合の含有率が約21%, オクタデシルベンゼンの場合には約85%であった。此の事は短鎖アルキルベンゼンの移換反応に関する報告とは異っている⁵⁾。然し AlCl_3 の濃度が高く反応温度が高い程、脱れたアルキル基は再アルキル化されずにパラフィンとして蓄積される事⁶⁾や長鎖のアルキル芳香族の脱水縮合反応の際の脱れたアルキル基の一部に飽和化合物が生じている⁷⁾事より、何等かの理由で飽和化されたアルキル基が反応に与からずに蓄積されたものと考えられる。次にドデシルベンゼンの場合については、表—4より反応に使用した添加物中の3/4のものに正効果のある事が判るが、添加物の量を触媒の量に対して変化させた場合には表—5の如く相当添加物の順位が移動し、それと共に図—1に示す如く殆んど正効果を示す様になり、負効果を示すものはFe丈となる。当然此の事より添加物に対する最適量的な事が考えられる。即ち図—3の如く、金属類については1/2モル〜等モルの間にあり、無機塩類については一例しか行っていないが、等モル〜2モルの間にある様である。又di-ドデシルベンゼンの収量は、蒸留物の量と平均分子量より計算した値であるが移換の進行程度の順位と概ね一致している。結局添加物の種類の選択と使用量をそれに応じて加減する事によりSn, W, Mgなどの如く約35~40%程度迄反応を促進させる事が出来るものと考えられる。オクタデシルベンゼンの場合については正効果のある添加物は表—6より見て約半数であり、前者に比べて10%程度低い。又添加物の量を変化させた場合には表—7の如くその順位に相当移動があり、添加物の最適量的については図—4の如く、検討範囲は狭いがAl, Sb, CaCO_3 などの一部の添加物を除いて大体似た範囲にあるものと考えられる。オクタデシルベンゼンはドデシルベンゼンに比べて側鎖が長い為に、 AlCl_3 の原料に対するモル比や、反応温度など条件を考慮して行ったが、図—2より見る如くCu, Na_2CO_3 , Pb, NaClなど上位グループでも20~25%程度の進行率であった。然し乍ら此の場合、初留分のオレフィン含有率より考えれば、反応条件の吟味により、更に進行率を高め得る事が推察される。反応生成物は、反応進行中に起った側鎖の異性化⁸⁾、およびo-, p-, のほかm-, 位置に配位したもの⁵⁾などの混合物と考えられるので、図—5, 6の如く屈折率と比重との関係は一定の方向性を示しているが或る巾でバラッキを見せ、又平均分子量を尺度とした場合に比べてその順位も喰違いを見せている。

以上これら添加物の影響を総合して、平均分子量の大なるものの順に整理すると表—8, 9が得られる。

表—8 添加物の種類と反応生成物の平均分子量の順位 (ドデシルベンゼンの場合)

添加物が基準量の場合



$\text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Al} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Blank} >$

$\text{Fe} > \text{Mg} > \text{Mo} > \text{NaCl}$

添加物の量を変えた場合

$\text{Mg}(1/2) > \text{W} = \text{Sn} > \text{CaCO}_3 > \text{Pb} > \text{Na}_2\text{CO}_3 >$

$\text{Sb} > \text{Cr}(1/2) > \text{Mo}(1/2) > \text{Cu} > \text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 =$

$\text{Al} > \text{NaCl}(1) > \text{Ni} > \text{Blank} > \text{Fe}$

表—9 添加物の種類と反応生成物の平均分子量の順位（オクタデシルベンゼンの場合）

添加物が基準量の場合

$\text{Cu} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Pb} > \text{CaCO}_3 > \text{Sn} > \text{W} > \text{Mg} >$

$\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Blank} > \text{Sb} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Fe} >$

$\text{MgSO}_4 > \text{Mo} > \text{NaCl} > \text{Al}$

添加物の量を変えた場合

$\text{Cu} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Pb} > \text{NaCl}(1) > \text{CaCO}_3 > \text{Sn} >$

$\text{Mg}(1/2) > \text{W} > \text{Cr} > \text{Sb}(1/2) > \text{Na}_2\text{SO}_4(1) > \text{Ni} >$

$\text{Al}(1/2) > \text{Blank} > \text{Fe} > \text{MgSO}_4 > \text{MO}$

これをアルキル化反応の際の効果³⁾と比較すると、反応進行率の測定方法を考慮した場合、大局的に類似している。

此等各種の添加物を加えた場合の効果に関する機構は相当複雑なものと推測される。金属類については反応が触媒として働くか、助触媒的な作用として、又担体として働くか、或はこれらが相乗的に働いて反応速度を増大するものと推定され、又無機塩類については、塩化水素の捕捉を行なうとか、或は混在湿分の除去を行なうなどが考えられるが、それに関する研究は行なっていない。

4. 総 括

(I) ドデシル—、およびオクタデシルベンゼンの移換反応について AlCl_3 触媒に11種の金属、および5種の無機塩類を添加した際の効果を検べた。

(II) 各種添加物の効果の概括は、表—4~7に示され、正効果の添加物が相当数あった。

(III) 各種添加物の AlCl_3 に対するモル比を検討し、添加物の最適値について検べた。

(IV) 各種添加物の効果はアルキル化反応の際の結果³⁾と比較すると、多少の喰違いはあるも大局的には類似していると云える。

終りに本実験に際し、坂下和子氏に一部の御援助を受けた事を感謝する。

文 献

※日本化学会第15年会（昭和37年4月）に発表

1) 浅岡・安川・宮越・夏見：本誌 10, 41 (1959)

2) 浅岡・安川・上田・西・野崎：本誌 11, 60 (1960)

3) 浅岡・安川・中野・山田・池内：本誌 12 (1961)

4) 浅岡・安川・松井・横道・作道：本誌 13, 85 (1962)

5) R.E.Kinney, Lyle A. Hamilton : J.A.C.S. 76, 786 (1954)

6) 小方：化評 7, 507 (昭16)

7) 桑田・渡辺：工化 52, 146 (昭24)

8) H.Gilman, D.R.R.N.Meals : J.org.chem. 8, 126 (1943)

(昭和31年10月31日受付)

シリカゲル，澱粉の懸濁液の分散に対する各種 種リン酸塩の添加効果について

浅岡 忠知
島崎 長一郎
島田 和子

Effects of Various Phosphates on the Dispersion of Aqueous Silicagel and Starch Suspension

Tadatomo ASAOKA
Choitiro SIMASAKI
Kazuko SIMADA

As one of our many studies on the industrial utilization of polyphosphates, this experiment was carried out. Since polyphosphates has been used broadly for the manufacturing of fertilizers, foods, detergents, dentifrices, industrial water treatments etc. as ingredient of them, the measurements on the variation of dispersibility for the silicagel and starch suspension with some phosphates are important for studying the behavior of system containing such substance. The outline of results may be summarized in the following:

1. Effects of 3 sorts of polyphosphates such as sodium pyrophosphate, sodium tripolyphosphate, and sodium polyphosphate (or generally sodium hexameta phosphate) on the about 5.0% aqueous suspension of silicagel and starch are studied and the considerable increase of the former dispersion are observed, but the latter are only appreciable.

2. For silicagel suspension, each curve relating the ratios of Dispersion-quantities added shows that the increasing effect with these polyphosphates resembles each other, and in particular sodium pyrophosphate shows considerable effect.

3. Comparing these dispersibility experiments of silicagel with those of starch, it appears that the result obtained for silicagel is presumably ascribed to the dispersing effect coming from the adsorption of polyphosphates and the starch may be formed ester compound caused by the chemical reaction of these polyphosphate ions with the hydroxyl group in that.

1. 緒 言

浅岡等が従来行っている 重合リン酸塩の利用に関連した多くの研究のうちで 既発表のものは若干に過ぎない。1).2).3).4).5).6).7). 本報告では工業用水処理としての珪酸塩の分散性の研究，食品化学関係での澱粉の分散性の研究とをかねた研究の一環として，種々のリン酸塩を添加し，その添加効果を調べるために行ったものである。

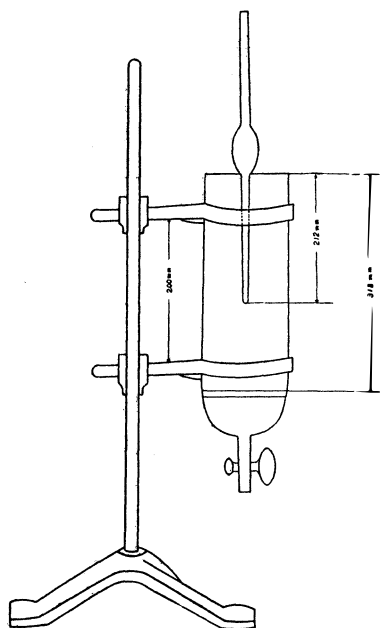
2. 試料および実験方法

(I) 試料 シリカゲルは試薬一級（多田薬品製，白色粒状品）を粉碎し，120mesh にして使用し，澱粉は馬鈴薯澱粉（保栄薬工製）を使用。磷酸塩はピロ磷酸ソーダ，トリポリ磷酸ソーダ，並びにポリ磷酸ソーダ（通常ヘキサメタ磷酸ソーダと呼ばれている）を使用したもので，何れも株式会社日本オルガノ商会から入手のものである。

（註，磷酸塩はそれぞれ略して Pyro, Tripoly, Hexameta と記す。）

(II) 実験方法 沈降の測定は図—1に示すような装置を使用した。測定溶液の濃度は比較的測定

図—1 測定装置



し易い条件を撰択し，5%懸濁液としてイオン交換純水にて行い，全て室温で懸濁させた。

懸濁方法としては，磷酸塩の濃度が各々 10,000p.p.m.*，5,000p.p.m.，500p.p.m. の溶液を調製し，それぞれ試薬瓶中に入れる。次に5%懸濁液になるようにシリカゲル（又は澱粉）を磷酸塩の調製溶液中に投入する。全部の調製が終了後，試薬瓶に栓をして，充分に振盪（上下，左右，約30回）し，直ちにガラスフィルター付円筒管に移す。管に液を満したと同時にストップ・ウォッチを作動し，5分毎にホールピペット（10ml）にて重量既知のガラスフィルターに分取する。この際，ホールピペットの先端は図で判るように管の上部から約2/3の所にあり，常に2/3の所を吸い上げて測定を行った。

ガラスフィルターにとった 10ml は口過し，乾燥器にて乾燥する。乾燥温度はそれぞれシリカゲル 120°C，澱粉 90°C とし，乾燥時間はいずれの場合も 30分とした。乾燥終了後はデシケーター中に保存し，室温にした後重量を測る。

p.p.m.* : 1mg/1,000ml

3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 シリカゲル懸濁液については表—1～3，澱粉懸濁液については表—4～6の結果が得られた。

A. シリカゲル懸濁液の場合

表—1 Ryro 添加の場合

添加量 (p.p.m.)	20分間で分散 している割合 (%)	30分間で分散 している割合 (%)
0	39.0	36.6
500	50.3	36.1
1,000	61.0	47.1
5,000	56.5	49.1
10,000	63.2	55.9

表—2 Tripoly 添加の場合

添加量 (p.p.m.)	20分間で分散 している割合 (%)	30分間で分散 している割合 (%)
0	39.0	36.6
500	51.2	43.0
1,000	57.1	47.7
5,000	49.7	41.4
10,000	51.4	38.7

表—3 Hexameta 添加の場合

添 加 量 (p.p.m.)	20分間で分散 している割合 (%)	30分間で分散 している割合 (%)
0	39.0	36.6
500	49.3	37.0
1,000	46.8	32.7
5,000	54.3	43.3
10,000	54.7	47.4

表—5 Tripoly 添加の場合

添 加 量 (p.p.m.)	20分間で分散 している割合 (%)	30分間で分散 している割合 (%)
0	18.9	8.4
500	27.5	11.3
1,000	21.6	9.1
5,000	21.5	6.4
10,000	26.3	10.4

B. 澱粉懸濁液の場合

表—4 Pyro 添加の場合

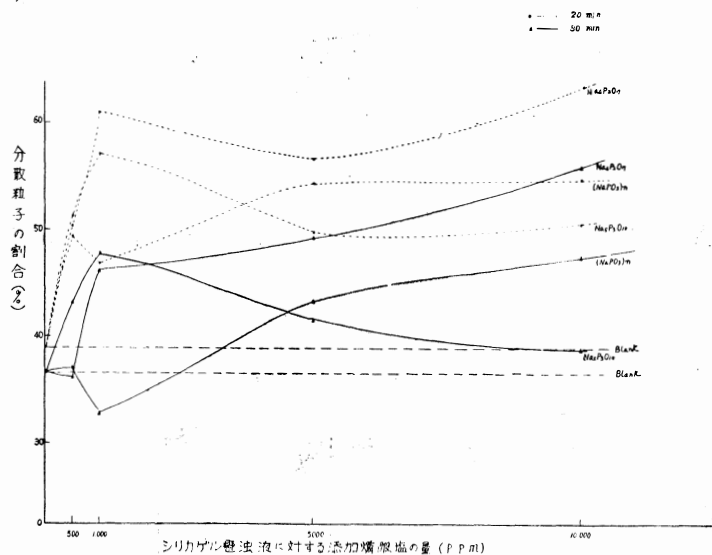
添 加 量 (p.p.m.)	20分間で分散 している割合 (%)	30分間で分散 している割合 (%)
0	18.9	8.4
500	15.5	11.0
1,000	19.2	7.8
5,000	17.4	6.8
10,000	26.0	9.5

表—6 Hexameta 添加の場合

添 加 量 (p.p.m.)	20分間で分散 している割合 (%)	30分間で分散 している割合 (%)
0	18.9	8.4
500	23.9	9.8
1,000	21.6	9.8
5,000	26.9	11.6
10,000	19.1	6.4

(Ⅱ) 実験結果の考察 これ等の結果を総括して点綴すると図—2 および 3 が得られる。図—2 はシリカゲルの分散割合に対する 磷酸塩の添加影響の概要を示すものであって、添加量の増加と共に

図—2 シリカゲル懸濁液 (5.0%) の分散に対する各種磷酸塩の添加効果



分散性が非常に良くなるのが見られる。3種の磷酸塩のうち Pyro はすぐれた添加物である事が認められる。

シリカゲルは珪酸のヒドロゾルを乾燥したキセロゾルといわれているもので、木炭と同様に多孔性であって、頗る吸着力が強いとされている。これは通常の電解質を含む水溶液中では、少くとも或る部分はヒドロゾルに戻っているので凝析を起して、沈降がはやくなると考えられるが、重合磷酸塩のような高分子電解質を加えると凝結作用と同時に負の荷電を増加した粒子間の

の反撥力のための分散作用が働き、後者の作用の方がより強く働いていると考えられる。

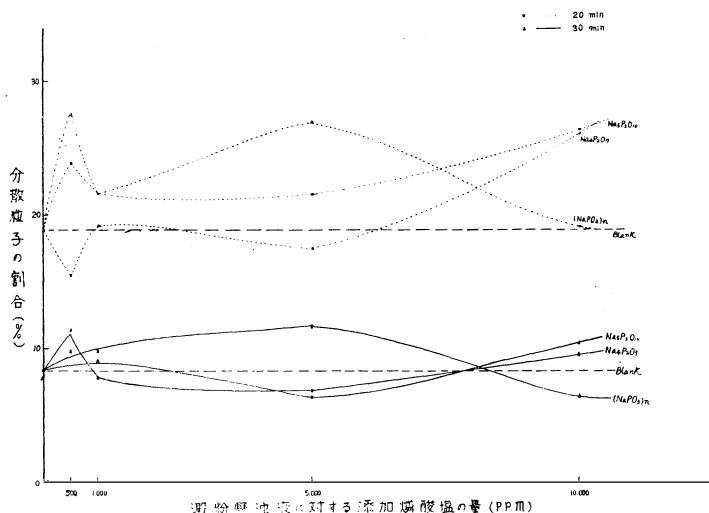
又炭酸カルシウムの場合、Monsanto Chem⁸⁾の実験によれば重合磷酸塩の添加量が 500p.p.m. 以下の所で最大の分散量を示しているが、本実験の結果では、500p.p.m. 以上の所から分散性が良くな

って行く。これはシリカゲルのヒドロゾルの特性と考えられ、500p.p.m. 以下では電解質としての凝結作用が大きくなり、500p.p.m. 以上になるにつれて分散作用がより強く働くものといえる。

図—3 は澱粉の分散割合に対する磷酸塩の添加影響の概要を示すものであって、図から判別されるように分散性はあまり顕著には認められない。特に Pyro, Tripoly では 5,000p.p.m. の所に極小値を示し、Blank よりも沈降が速みやかに行われる。これはシリカゲルの場合と異って澱粉はグルコースの約20倍の分子を持った多糖類であり、水酸基を多く持っているため、シリカゲルの場合には磷酸イオンが粒子に吸着されて既記のような分散作用を示すのに対して、

澱粉はこの作用よりも 磷酸塩と反応してエステル結合をした 磷酸エステルのような化合物の形成の可能性の方がより多く考えられる為である。

図—3 澱粉懸濁液 (5.0%) 分散に対する各種磷酸塩の添加効果



4. 総 括

(i) シリカゲル、澱粉の約5.0%懸濁液における3種類の重合磷酸塩の添加効果についてしらべ、シリカゲルでは相当に分散性があることを明きらかにしたが、澱粉ではあまり変化がなかった。

(ii) シリカゲルの場合には、分散割合—添加量の曲線はいずれも添加量と共に分散割合が増加し、特に Pyro の場合には顕著であった。

(iii) シリカゲルと澱粉について比較すると、前者は磷酸塩の吸着による分散作用を示し、後者は磷酸塩とエステル結合による化学反応が起るものと推定される。

終りに臨み、資料、試料等の御援助を受けた株式会社日本オルガノ商會に深謝の意を表する。

文 献

- 1) 浅岡・松原：本誌 10, 39 (1959)
- 2) 浅岡・狩谷・石黒：11, 83 (1960)
- 3) 梅田・浅岡：New Food Industry 2, No.7, 73 (1960)
- 4) 浅岡・梅田：食品工業 4, No.2, 44 (1961)
- 5) 浅岡・中村：本誌 12, 70 (1960)
- 6) 浅岡・可部谷・中村：本誌 13, 75 (1962)
- 7) 浅岡・可部谷・作道：本誌 13, 79 (1962)
- 8) 工業用水便覧：352頁

(昭和37年10月31日受付)

接種鑄鉄の熱処理に関する研究

(磁気分析による Ca-Si, Fe-Mo 複合接種鑄鉄の究明)

養 田 実
平 木 道 幸
高 山 藤 一 郎

Studies on the Heat Treatment of the Inoculated Cast Iron.

(The Investigation about the Ca-Si, Fe-Mo Complexly Inoculated Cast Iron by means of the Magnetic Analysis)

Minoru YOHDA
Michiyuki HIRAKI
Toichiro TAKAYAMA

It is generally recognized that Ca-Si is effective as inoculant to make high strength cast iron. The authors already researched on the previous papers that the complex inoculants, Ca-Si and Fe-Mo were more effective to make strong cast iron. The authors investigated the method to make acicular cast iron by the heat treatment on that inoculated cast iron. From the various experiments, the authors gained the following results.

The cast iron heated up to the quenching temperature should be cooled rapidly. That cooling velocity must be rapid enough especially while it passes through the temperature of the pearlite transformation range in order to suppress this transformation. Immediately after that pearlite transformation temperature range, the cast iron test piece should be put in the annealing furnace, which is controlled to maintain the temperature range of bainite transformation. And it is necessary to keep the cast iron in that furnace until to finish the bainite transformation perfectly.

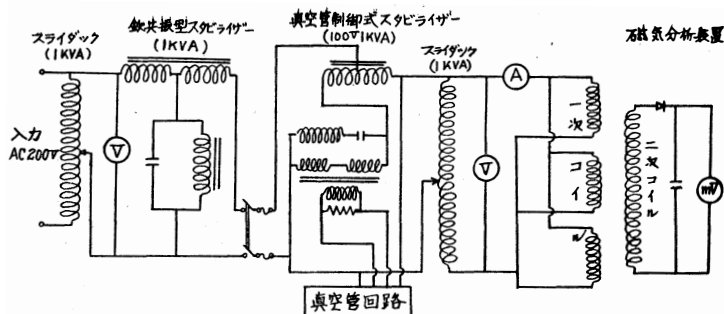
The authors also recognized that when the pearlite transformation would be suppressed perfectly during that cooling time, the less of the amount of Fe-Mo inoculant, the more rapidly to transform to the bainite structure and the larger quantity of the bainite transformation.

1. 緒 言

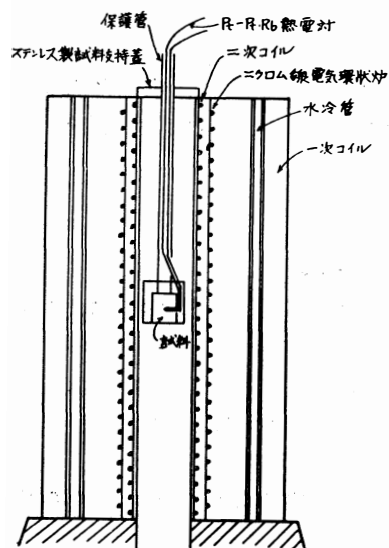
先に我々は Ca-Si, Fe-Mo 複合接種鑄鉄の研究を発表して来たが、^{1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8),} どのような Mo 含有鑄鉄についてはアンキュラー鑄鉄の研究^{1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8),}に関連して多数の論文が既に発表されている。本鑄鉄においても Mo の作用が現われることは同様で、ここにこの鑄鉄の熱処理に関する研究を行うために磁気分析装置を利用して種々の実験を行った。

2. 磁気分析装置

本実験に使用した磁気分析装置は嘗って近藤氏⁹⁾が作製して利用された方式を参考にし作ったもので此の電気回路は図—1 に示す。図—2 には磁化コイル、サーチコイル及び加熱炉の断面図を示す。



図一 磁気分析装置電気回路図



図二 磁気分析装置断面図

即ち試料を一定交番磁場内に置きその外周にサーチコイルを備え、これをシリコン整流器を通して直流ミリボルトメーターに継ぐ。このような装置の中央部に試料を固定し外部で加熱した試料を冷却するとか或いは磁化コイルの内側に備えてある加熱炉で加熱するとかすれば試料の温度変

化に伴って試料の透磁率が変化して二次コイルに誘導される二次電流も変動する。この変化を直流ミリボルト計で読みとるものである。この場合磁化コイルに流す電流を一定にする必要があるため出力電圧安定度が $\pm 3\%$ 以内の鉄共振型及び $\pm 0.5\%$ 以内の真空管制御式スタビライザーを直列に併用した。一次コイルは $1.2\text{mm}\phi$ のホルマル線で巻数は 90turn/cm で又二次コイルは磁性のない $0.5\text{mm}\phi$ のクロメル線を外径 55mm の磁性燃焼管に約 46 回巻き、水ガラスとアルミナの混合物で絶縁した。

実験に使用した直流ミリボルト計は温度測定に使用したものと同一型式のミリボルトを目盛っている Pt—Pt.Rh 用懸垂型温度計である。このように温度測定器とミリボルト測定器とを同一型式のものをを用うれば急速に試料が温度変化した場合に起ることが予想される両測定器の感度の差異から来る温度、ミリボルトのズレを防ぐことが出来るものと思われる。

磁化コイルに流す電流は試料の材質、形状或いは二次電圧測

定器などを考慮して決めるべきであるが本実験では試料が装置内に入っていない場合、ミリボルト計が 8mV を指す 4.5Amp の電流を流して実験を行った。この磁場の強さでは、この実験に用いた試料による $\gamma \rightarrow \alpha$ 変化によるミリボルトの変化は $8 \sim 16\text{mV}$ で変態経過を測定するには充分な大きさであった。

3. 供 試 材 料

鉄原料は電気銑でこれを 2.5kg づつ黒鉛ルツボに入れてクリプトル電気炉で熔解し、熔解温度 1500°C で接種した後 1450°C で $20\text{mm}\phi \times 200\text{mm}$ の砂型に鋳込んだ。

接種剤は Ca—Si (Ca33%, Si57%) 0.3% に Fe—Mo (Mo65%) を夫々 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0% づつ併用添加したものである。接種剤の粒度は 7~14mesh である。熔解後の試料成分は表一に示す通りである。

磁気分析試料は $20\text{mm}\phi$ の素材を機械加工して $18\text{mm}\phi$ 高さ 15mm に仕上げた。尚その側面の中央部には直径 $1.2\text{mm}\phi$ 、深さ 5mm の孔をあけ、ここに Pt—Pt.Rh 熱電対の先端を挿入して試料の温度を測定した。

これらの試料は各種熱処理を行う前に予め 600°C に 1 時間焼鈍してパーライト組織としたものをを用いた。これは試料を焼入温度に加熱する前に常温で予め二次電圧を測定し、焼入温度から冷却後

常温に達したときの二次電圧と比較して 残留オーステナイト量を推定するには 鑄造状態での残留オーステナイトをなくすると共に一様なパーライト地にする方が比較上好都合なためである。

表—1 供試材の化学成分表

供試材記号	C	Si	Mn	P	S	Mo
A	3.26	1.63	2.00	0.055	0.054	—
B	3.37	1.79	2.00	0.055	0.054	0.134
C	3.38	1.78	2.09	0.052	0.054	0.228
D	3.28	1.71	2.16	0.055	0.060	0.244
E	3.16	1.75	2.20	0.054	0.052	0.448
F	3.39	1.69	2.52	0.056	0.056	0.576

4. 実験方法及び実験結果

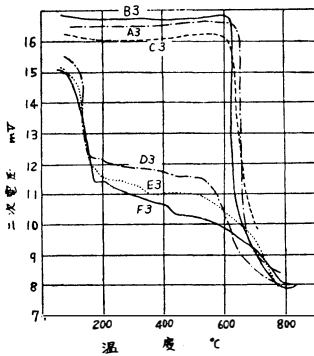
先に述べた様に 600°C で焼鈍した試料を別の加熱炉で 850°C で 20分間加熱した後直ちに磁気分析装置内の所定の位置に置き冷却途中の温度と 二次電圧の変化を読む。冷却方法は次の三通りである。

- 1) 850°C より常温まで空冷
- 2) 850°C より 400°C まで風冷, 以下空冷
- 3) 850°C より 500°C まで 2) より風量を多くして風冷, 以下空冷

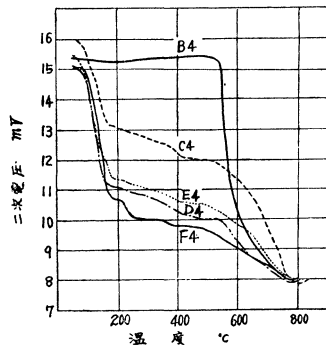
但しマルテンサイト生成温度範囲である100°C 以下はいずれの場合も可成り冷却速度が遅くなるために風冷した。

尚この場合試料及び試料保持具は高温に加熱されているが, 図—2 に示すようにサーコイルは磁性保護管の外周に巻いてあるため, 温度変化は極めて小さく 従ってこのために起る抵抗変化も少ないから実験中はこれから来る二次電圧の誤差は無視出来た。

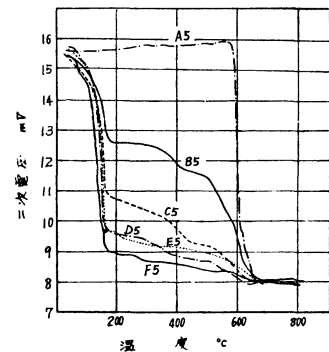
図—3 は 850°C に20分間加熱後直ちに磁気分析装置内に入れ 1) の方法により冷却しながら温度, 二次電圧の関係を調べたものである。



図—3 空冷した Fe—Mo 接種鉄の磁気分析曲線



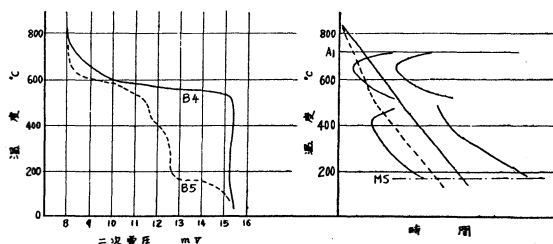
図—4 風冷した Fe—Mo 接種鉄の磁気分析曲線 (冷却速度 110°C/min)



図—5 風冷した Fe—Mo 接種鉄の磁気分析曲線 (冷却速度 150°C/min)

この場合は Fe—Mo 接種量 0, 0.2 及び 0.4% では変態は全てパーライト変態領域で起るのみで, それ以下の温度では二次電圧は殆んど常温まで一定である。即ち表—1 からみて Mo 含有量が約 0.2~0.3% 以内の程度であればオーステナイトは極めて不安定で, 空冷した場合の冷却速度では全てパーライト系組織 (パーライト, ソルバイト, トルースタイト) の生成温度範囲で変態が完成されることが理解される。これに対して Fe—Mo 接種量が 0.6, 0.8, 1.0% と増加すると漸次オース

テナイトの安定性が増して試料温度がパーライト生成温度範囲を経過中に全て変態せず一部はペーナイト生成温度範囲までオーステナイトのままで来てペーナイトを生成する。然しペーナイトの生成速度は極めて遅いのでこの温度範囲で温度降下中は余り変態は進行せず大部分はオーステナイトのまま Ms 点に達し以下温度降下とともにマルテンサイト生成が急速に進行し、常温に達したときは殆んど残留オーステナイトが消失してマルテンサイトに变化したと思われる。この空冷した場合の磁気分析曲線から考えられることは、パーライト域を急冷してパーライト変態を抑制し、ペーナイト生成範囲を徐冷する熱処理方法をとれば更にペーナイト生成量が多くなると思われるので次に2)及び3)の方法に従い 850°C に20分間加熱後磁気分析装置に取り付けた後、装置の下部から送風してパーライト域の温度範囲を風冷した後、風を止めて空冷したものが図—4 及び図—5 である。前者は400°C まで風冷したもので 850~500°C 間の平均冷却速度は 110°C/min、後者は 500°C まで風冷したもので平均冷却速度は 150°C/min である。但し図—4 に於いて A4の冷却曲線が実験の都合で正確に記録出来なかったので記載しなかったが B4 が全てパーライト変態である処から A4 も同様であることが推定される。図—6 は磁気分析曲線と S 曲線の関係を示したものである。同図中



図—6 磁気分析曲線と S 曲線の関係

左は縦軸に温度、横軸に二次電圧をとり Fe—Mo 接種量が同じでパーライト領域の冷却速度が異なる B 4 及び B 5 の磁気分析曲線を再録したものであり同図右はこの種の鋳鉄に考えられる S 曲線を模型的に示したものである。即ち冷却速度の遅い B 4 の場合は S 曲線上の長時間側に示される様な冷却曲線を辿って温度降下するため冷却速度の速い場合に比べて上部変態曲線を経過する時間が長く全オーステナイトはパーライト変態してしまう。これ対して冷却速度の速い B 5 は S 曲線の上部変態曲線の先端を切断するのみであるからパーライト変態時間も短く従ってオーステナイトは全部パーライトに変態せず、一部は未変態のまま過冷を続け下部変態曲線に当りペーナイト変態を始める。而してペーナイト変態の進行速度は極めて遅いので冷却曲線が下部変態曲線を通過中にオーステナイトの一部は未変態のまま Ms 点に達し、ここから急速にマルテンサイトの生成が始まり常温になると殆んどオーステナイトはマルテンサイトに変態している。

斯様に磁気分析曲線は S 曲線と対照しながら考察すると極めて容易に理解される。又冷却速度が同じでも Fe—Mo 接種量が多くなれば S 曲線は右にずれるので、接種量の多いものと少ないものとと比較においても上と同様な考えが成り立つものと思われる。

尚 B 5 の磁気分析曲線に示されているように一般にペーナイト変態を起した磁気分析曲線の 500°C 附近に反応の停止する部分が認められるがこの部分は上部変態曲線と下部変態曲線の境界部で、いずれの反応も進行しない温度範囲を試料温度が経過している時のものではないかと思われるが、この確認には多少検討する必要があると思われるので以下に述べる磁気分析曲線の解析には特に利用しなかった。

さてこの三つの磁気分析曲線におけるパーライト変態領域、ペーナイト変態領域及びマルテンサイト変態領域を決定するには、それらの境界温度を決める必要がある。ここでマルテンサイト生成開始温度即ち Ms 点は 170°C 前後の曲線の急な変化から決定出来るがペーナイトの生成開始温度は厳密には各成分毎に S 曲線を作りその上部変態曲線（パーライト系変態）と下部変態曲線（ペーナイト変態曲線）の境界温度から決める必要があるが、従来発表されている鋳鉄の S 曲線からみて、この境界温度は成分の多少の変動によっても大きく変わることがなく 500°C 附近であることが確認

されているので Fe—Mo の接種量に拘りなく 500°C と仮定する。

又パーライト、ベーナイト及びマルテンサイトの α 系生成物の磁気強度を同じと仮定すると、パーライト、ベーナイト及びマルテンサイト生成温度範囲に於ける二次電圧の変化量は夫々の組織成分の生成量に比例すると見做すことが出来るので、これによって各試料の組織成分生成量の割合を求めたものが図—7 である。

これによるとパーライト範囲の冷却速度が大きくなるとパーライト生成量が減じてマルテンサイト生成量が増加しているがベーナイト生成量は余り増加していない。これは先述の如く送風停止後の冷却速度が低下したとは云え、ベーナイト生成速度の極めて遅いことによるものと思われる。

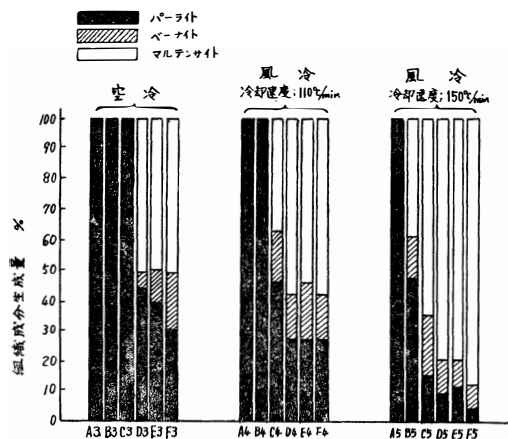
又全組織がパーライトとなる範囲は Fe—Mo 接種量及びパーライト範囲の冷却速度に左右され空冷の場合は Fe—Mo 接種量0.4% まで風冷で平均冷却速度 110°C/min の場合は 0.2%まで、150°C/min の場合は Fe—Mo 接種しないもののみとなっている。

次に同一冷却方法のものについてみると、

Fe—Mo 接種量が増すとパーライト生成量が減少しているが、その割にベーナイト生成量は増加せず、マルテンサイト生成量が増加している。これらはいずれも Fe—Mo 接種量の増加と共に鉄中に残留する Mo 量の増加によるオーステナイトの安定化によるものであるが、この外、音谷、徳永両氏の指摘しているように Mo の黒鉛形状に及ぼす影響及びセメンタイトの生成等が作用しているものと思われる。

又 Ca—Si 接種がマルテンサイト生成量を増加せしめると云うベーナイト生成量の増加目的には不利な作用も影響しているものと思われる。

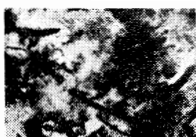
次に示す写真—1 は鑄造状態に於ける顕微鏡組織で写真—2 は 500°C まで 150°C/min で風冷した場合のもので鑄造状態でも Fe—Mo 接種量が増すとマルテンサイト中にベーナイト組織が幾分みられる。



図—7 磁気分析曲線からみた組織成分の生成量



鑄造状態
Fe—Mo接種 0 %
(a)



鑄造状態
Fe—Mo接種 0.4%
(b)

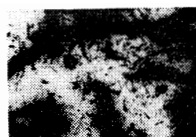


鑄造状態
Fe—Mo接種 1.0%
(c)

写真—1



500°Cまで150°C/min 風冷Fe—Mo接種 0.4%
(a)



写真—2

表—2 は鑄造状態、600°C 焼鈍後及び各種冷却後の硬度を示し、マルテンサイト量の増加につれて著しく硬度が増加している。

以上三種類の熱処理方法から云えることはパーライト生成温度範囲の冷却速度を速めることによってパーライト変態を抑制することは出来るが、これがそのままベーナイト生成量の増加とはならず大部分はマルテンサイトとなってしまう。勿論理想的にはソルトバスによる恒温処理が考えられる訳であるが、この方法は技術的に、或いは経済的にも困難な問題が多い。このような見地からこ

表—2 試料番号と硬度

試料番号		硬度 Rc	試料番号		硬度 Rc
A	1	23.0	D	1	29.0
	2	20.1		2	20.8
	3	22.7		3	42.2
	4	25.9		4	44.1
	5	28.9		5	41.0
B	1	20.0	E	1	34.3
	2	16.9		2	12.1
	3	19.8		3	35.7
	4	24.4		4	35.0
	5	29.9		5	34.4
C	1	18.8	F	1	34.8
	2	16.4		2	20.9
	3	21.8		3	43.9
	4	34.6		4	44.8
	5	31.9		5	43.0

但し

1. 鑄造状態
2. 600°C×1hr焼鈍
3. 850°Cより常温まで空冷
4. 850°Cより400°Cまで風冷
5. 850°Cより500°Cまで風冷

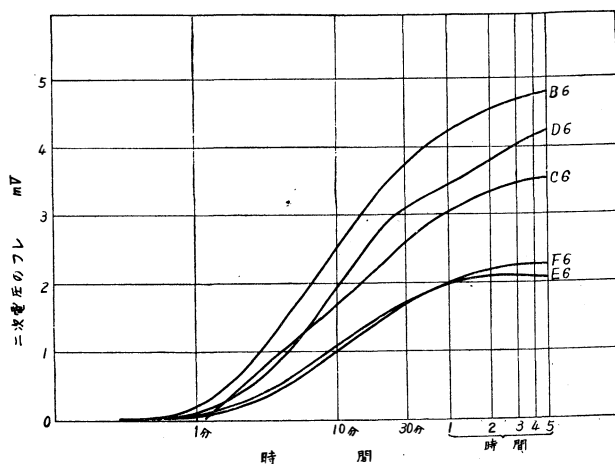
す電流は先の実験と同じであるが、サーチコイルも加熱されるためサーチコイルの抵抗が変化し二次電圧は0.5mV程度増加する。又試料温度は500°Cまで風冷後装置に取り付けた後徐々に温度降下し2分前後で400°Cに達した後更に冷却し370~380°Cに達した後、温度を上昇し15分前後で400°Cとなる。以後400°C保持はスライダックにより温度調節したが、このための電流変化は二次電圧に影響しない。

図—8 はこのようにして求めた時間—二次電圧のフレの関係図である。但し試料温度が500°Cに達した後磁気分析装置に試料を固定するまでに多少時間を経過するため実際二次電圧が測定し始められる時間は500°Cより幾分温度が低下しているため全試料が465°Cに達した時の時間及び二次電圧を基準にして描いたものが図—8に示されている。従ってここで示されている二次電圧のフレの量はパーナイト領域に於ける変化量のみであるが、パーライト域の冷却速度が先の三つの実験の場合に比して可成り速いことから遙かに少ないことは予想される。

図—3~5からわかるように試料の形状により高温から常温まで冷却した場合の二次電圧は大体16±0.5mV程度で試料により1mV程度の差があるので図—8の最終二次電圧のフレ量はそのまま、パーナイト生成量の比較とはならないが凡その見当はつけられる。この図によればFe—Mo接種量

ここで次のような実験を行ってみた。

即ち磁化コイル内の環状電気炉を400°Cに保持し、外部の電気炉で850°Cに試料を加熱後炉外で一定風量で500°Cまで冷却し（この場合の850~500°C間平均の冷却速度は210°C/min）500°Cに達したら直ちに磁気分析装置に取り付け、以後5時間400°Cに保持しながら二次電圧の変化を読む。所定時間経過すれば環状炉の電流を切り、装置の下部から送風して温度を下げる。結局ソルトバスを用いずにソルトバスによる恒温処理に近い方法で熱処理したものである。この場合磁化コイルに通



図—8 500°Cまで風冷後400°C×5hr保持した試料の時間—二次電圧のフレの関係

の少ない程パーナイト生成速度が速く且つ生成量も多いがこれに対して Fe—Mo 接種量の多い E 6, F 6 の方はパーナイト生成量が少く, 且つパーナイト化反応の停止時間も早く, E 6 の場合は 2 時間附近である。B 6, D 6, C 6 は 5 時間後も尚パーナイト化反応が進行中である。このことは Mo 量が多くなるとオーステナイトが安定化し, 400°C に於けるオーステナイト, パーナイトの量的な平衡位置が低パーナイト量側に移動する。又パーナイト反応速度も低下することも明らかである。一方 400°C の保持温度は上部パーナイト領域で, 見掛けのパーナイト反応終了位置も低パーナイト量側にあるが下部パーナイト領域に保持すればこれが高パーナイト量側に移動し且つパーナイト反応速度も増加するものと思われる。写真—3 は 400°C 保持により得られた F 6 の顕微鏡組織である。

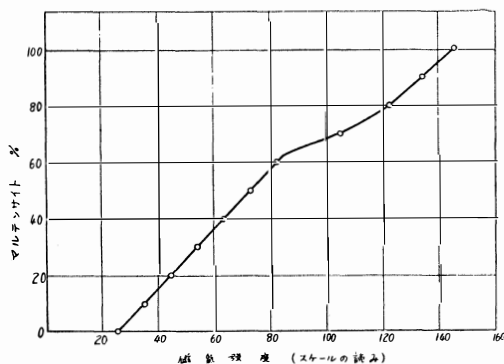
この実験結果からみると Mo 量が多いと反ってパーナイト量が少なく且つパーナイト変態速度も遅いので好ましくない。併し実験に用いた試料は極めて小さい場合であって, 工業的には大きな铸件を熱処理する必要がある, この場合パーライト領域の冷却速度が遅いとパーライト量も多くなり充分目的を達する事が出来ないからパーライト反応を遅らせるためにも Fe—Mo 接種量を多くすることが必要である。結局工業的にこの種の恒温処理を利用するためには铸件の大きさにより, パーライト領域の冷却方法 Fe—Mo 及び添加量を充分考慮すべきである。



400°C 保持
Fe—Mo 接種量 1.0%
写真—3

以上磁気分析装置を利用して鑄鉄の熱処理方法を調べたが, この種の磁気分析が定量的にどの程度の正確さを有するかは充分明らかではない。先に述べた仮定の一つに α 系の生成物は全て磁気強度が等しいものとしたが実際には多少の相違があると考えられる。

又オーステナイトと α 系生成物の量的な割合がそのまま二次電圧のフレの量に比例するかと云うことにも問題がある。これについて泉山氏は 1.12% C, 4.98% Ni の合金鋼の試料で残留オーステナイトと共存しているマルテンサイト量と磁気強度との関係について発表しているので図—9 に示す。



図—9 飽和磁気強度とマルテンサイト量の関係

これによるとマルテンサイト量と飽和磁気強度との関係は完全な直線関係にはならず, この原因はマルテンサイト変態の不均一性に基づく反磁場の影響によるものと推定している。同様なことが本実験にも考えられる。従ってこの実験で行った磁気分析結果から厳密な定量分析をしようとするれば, 可成りの補正を要する訳であるが大体の定量的な目安をたてる程度であれば, この種の磁気分析でも充分利用出来るものと考えられる。

5. 結 論

以上の実験結果から次のような結論が得られる。

1) Ca—Si, Fe—Mo 複合接種鑄鉄の熱処理変化の過程を透磁率変化による磁気分析法により測定した。この結果 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に於ける中間生成物の定量的な推定をすることが可能であった。

2) 鑄鉄の Fe—Mo 接種量が増すと焼入温度からの空冷或いは風冷によりパーライト変態は抑制され, これに応じてマルテンサイト量が増加するがパーナイト量は余り増加しない。

3) アシキュラー鑄鉄の製造には従来ソルトバスによる恒温処理, 或いは Mo その他の特殊元素を多量に投入して鑄造状態で得る方法などが用いられているが, これらは設備費或いは原料費

が相当かさむ。ところが本実験のように熱処理方法を工夫すれば特殊元素の含有量が低くても従来の熱処理設備を利用して可成り良好なアンキュラー鑄鉄を得ることが示唆される。

文 献

- 1) R.A. Flinn, M. Cohen, H. Chipman : Trans.Amer. Soc. Met. 30 (1944), 1255
- 2) A. De Sey : Giesserei, 41 (1954) 22. 589
- 3) A. De Sey, J. Van Eegen : Giesserei 44 (1957) 8. 189
- 4) 音谷, 徳永, 高橋 : 鑄物 31 (1959) 2. 84
- 5) 音谷, 徳永 : 鑄物 32 (1960) 7. 476
- 6) 徳永 : 鑄物 32 (1960) 10. 713
- 7) 徳永 : 鑄物 32 (1960) 11. 759
- 8) 徳永 : 鑄物 33 (1961) 1. 18
- 9) 近藤 : 日本金属学会誌 11 (1948) 2. 7
- 10) 泉山 : 日本金属学会誌 24 (1960) 1. 58

(昭和37年10月31日受付)

アルミニウム板の方向性について

室 町 繁 雄
多 々 静 夫

On the Directional Properties of Aluminium Sheets.

Shigeo MUROMACHI
Shizuo TADA

The authors experiment the directional properties of aluminium sheets, that are rolled using the ingots of 1S and 99.99% Aluminium.

Some of these ingots are occupied by the Columnar structure only and the other ingots are that of granular structure.

The results obtained are as follows.

(1) A side of the pit (110), (100) appeared in the slabs (1S and 99.99Al) which are occupied by the granular structures only, inclined 45° to the casting direction. And in the slabs of 99.99%Al, observed some pits of (111) plane.

(2) A side of the pit appeared in the slab, displaced by soaking.

A side of the pit appeared in the rolling specimen, inclined 45° to the rolling direction but the inclination of the pit turned by annealing.

(3) When a side of pit inclined 45° to the rolling direction earing height shows about 45° to the rolling direction, and when a side of pit inclined 0° and 90° , earing height appears 0° and 90° .

1. 緒 言

最近アルミニウム板に現われる方向性の問題が注目され、幾多この方面に関する論文が⁽¹⁾発表されている。我々も本題に関する研究に従事し先に本誌⁽²⁾および軽金属⁽³⁾に発表した。今回の実験は主として方向性におよぼす铸塊組織の影響を1Sと高純度アルミニウムについて、実験室の小型Slabを使って、Cupping test, Etching pitの状態などから比較検討した結果を報告する。

2. 実験試料の作製

先づ試料の作製については、1Sの大型連続铸造Slabから粒状晶のみからなる個所をmacro組織を見ながら切出した。また図—1の如き側面はイソライトで、底部に水冷のジャケットを取付けたものに、上記切出したものと同一試料を铸込み、一方向に柱状晶のみが発達したSlabを作った。高純度(99.99% Al)アルミニウムの柱状晶のみのものも此の方法で作製したが、高純度アルミニウムの粒状晶のみからなるSlabは図—2の如き六方イソライト煉瓦で囲み押湯の部分が付けたものに铸込んだ。

これら作ったSlabの寸法は、大体厚さ18mm、長さ220mm、巾160mm、である。これから

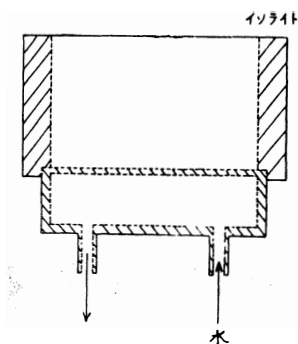


図-1

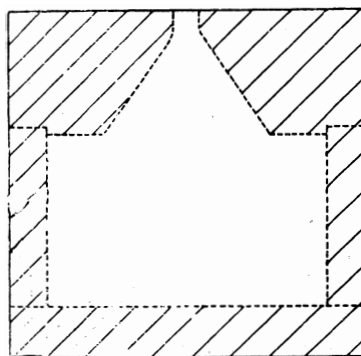


図-2

macro 組織 micro 組織の観察用の試料を取り、面削後、200mm×170mm×15mm の Slab に仕上げ表一1 の様に、0から15迄の中、0, 2, 5, 6, 8, 10, 12, 14 は Cupping test 及び etching pit 現出用の試料、その他は機械試験用に供した。1 S のうち、2, 3, 6, 7, 高純度アルミニウムのうち10, 11, 14, 15, を 500°C で 12時間加熱したものと、鑄造のままのものと都合 16枚の Slab を冷間圧延で鑄造方向に平行に圧延し、0.7mm 厚の板とした。それらの加工度は 95.3% である。試料の分析結果は表-2 に示す。

表-1

	試料番号	macro 組織	Soaking の有無	圧 延 方 法	加 工 度	板 厚
1 S	0	粒 状 晶	無 し	} 鑄造方向に平行に冷間一方 向圧延	} 95.3%	} 0.7mm
	1	"	"			
	2	"	有 り			
	3	"	"			
	4	柱 状 晶	無 し			
	5	"	"			
	6	"	有 り			
	7	"	"			
99.99Al	8	粒 状 晶	無 し			
	9	"	"			
	10	"	有 り			
	11	"	"			
	12	柱 状 晶	無 し			
	13	"	"			
	14	"	有 り			
	15	"	"			

表-2 分 析 結 果

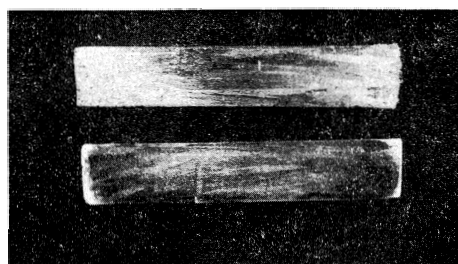
	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Zn
1 S	99.62	0.13	0.21	0.035	0.005	0.000
99.99Al		0.00以下	0.0045	0.002	0.000	0.000

3. 実験結果

写真1は先に述べた如く大型連铸 Slab (1 S) から切出した小型 Slab の縦断面の macro 組織で、すべて粒状晶よりなり、上が铸造のままで下が 500°C 12時間加熱したものであるが、その組織はほとんど大差がない。写真2は 図一1 の装置で作製した 1 S の柱状晶のみからなる Slab の縦断面の macro 組織で、上が铸造のままで、下が 500°C 12時間加熱したもので、粒状晶と同じくその組織に大差は現われていない。



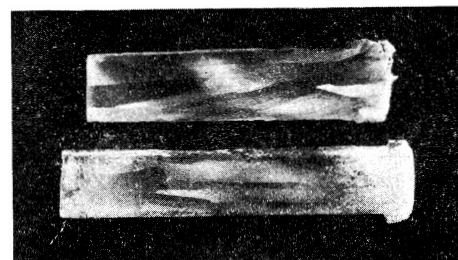
写一1



写一2

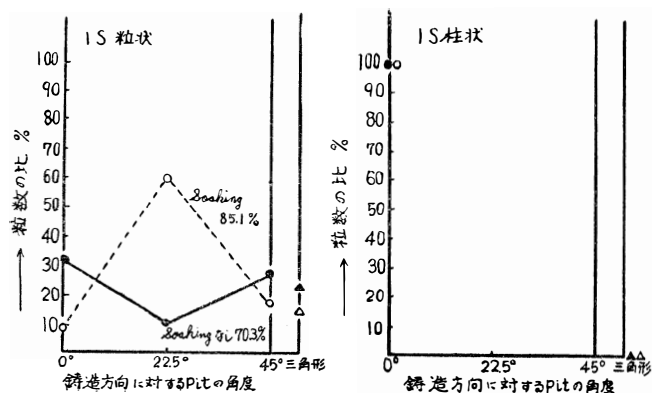


写一3



写一4

写真3は高純度アルミニウムの粒状晶のみからなる Slab の縦断面で図一2 の装置で作製したもので、上は铸造のままで、下は 500°C 12時間加熱したものである。これは六方イソライト型で非常に徐冷されるため結晶粒が粗大で、12時間加熱したものは周辺の結晶粒が非常に細かくなっているが、これはこの試料を切断後に加熱した為に、その加工の影響を受け再結晶をおこし、細かくなったものとする。写真4も高純度アルミニウムの柱状晶のみからなる Slab の縦断面の macro 組織で、上は铸造のままで、下は 500°C 12時間加熱したもので、周辺の結晶粒が細かくなっているのは、粒状の場合と同じく加工の影響を受け再結晶したためとする。

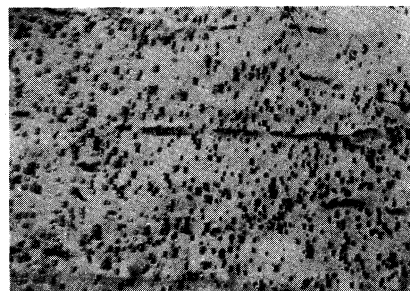


図一3

次にこれら各々の試料の一部を取り、表面を過塩素酸—無水酢酸系の電解研磨液で研磨した後麻田氏の腐蝕液で Etching pit を出現させ任意の32点を顕微鏡 420 倍で写真を撮り、これを調査しその結果をまとめた。

図一3は 1 S のもので粒状晶では (111), (123)等の三角形に現われるものが多く23.4%, (100), (110)が 70.3%で、あとは五角形や不定形を

示すものである。(100) や (110) のみについてその鑄造方向に対する pit の一辺の角度を大体 0° , 22.5° , 45° の三つに分けてみると鑄造のままでは、 0° , 45° のものが多かったのであるが 500°C 12時間加熱後は 0° , 45° が少く、 22.5° のものが非常に多くなり、また三角形のものが約10%位少なくなって来た。これは加熱した事によりモザイクが或る軸で回転し (100) や (110) に表われる様になったものと考えられる。1 S 柱状晶のものでは鑄造のままも、加熱後も全部 (100) で三角形のものは認められず皆柱状晶にそって平行に並んでいる。その状態を写真—5 に示す。(500°C 12時間加熱後のもの)



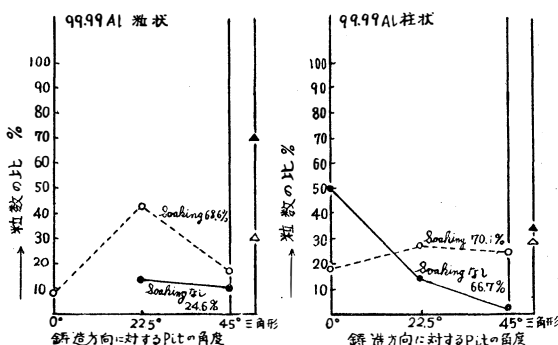
写真—5

一方高純度アルミニウムの方は、図—4 にみる如く粒状では鑄造のままのものには三角形が非常に多く70%をしめ(100) (110) はわずか24.6%で鑄造方向に平行なものは認められなかった。これを500°C 12時間加熱したものでは三角形のものが約 40 %位少くなり、

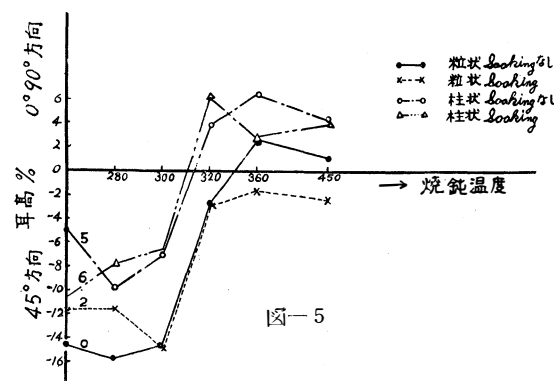
(100) や (110) が多くなり 1 S の場合と同様に 22.5° に 30 %近く増加している。これが柱状晶のものになると鑄造のままのものでは鑄造方向に平行な (100), (110) が50%で 45° のものが非常に少いが、 500°C 12時間加熱したものは矢張り 22.5° のものが大差はないとはいえ一番多く現われ、三角形のものは幾分少なくなって来ている事は 1 S と同様である。

次に此等 8 種類の 0.7mm 板にしたものから、110mm の円板を打抜き、1 S では圧延のままのものおよび 280°C , 300°C , 320°C , 360°C , 450°C で各 1 時間焼鈍後 Cupping test を行った結果が図—5 である。圧延のままのものおよび 280°C , 300°C , 1 時間焼鈍のものでは粒状晶の試料は柱状晶のものに比べ 45° 方向の耳が高いが、 320°C 以上で焼鈍したものでは粒状晶のものが殆んど耳がなく 0 に近づき、柱状晶のものは 0° , 90° , 耳が高く現われてくる。特に粒状晶の 500°C 12 時間加熱したものはやや 45° 方向に耳が出るのは、熱間加工で高温で加工すればする程 45° 方向に耳が出ると言われている事と似ている。柱状晶の方ではこの加熱の影響はあまり明らかではない。

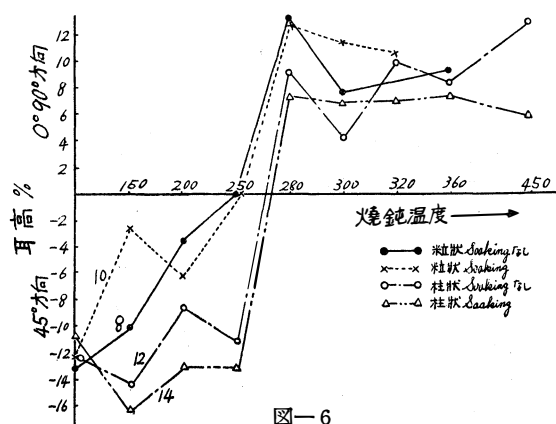
図—6 は同じく高純度アルミニウム板の



図—4



図—5

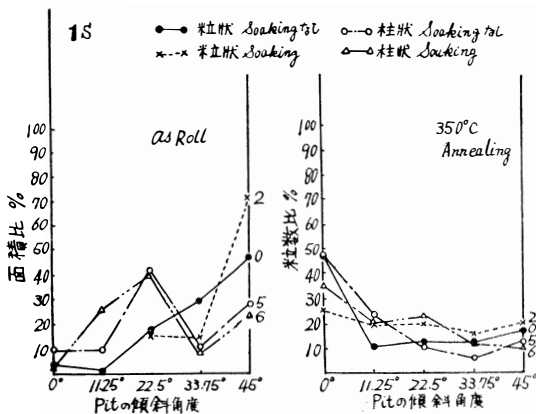


図—6

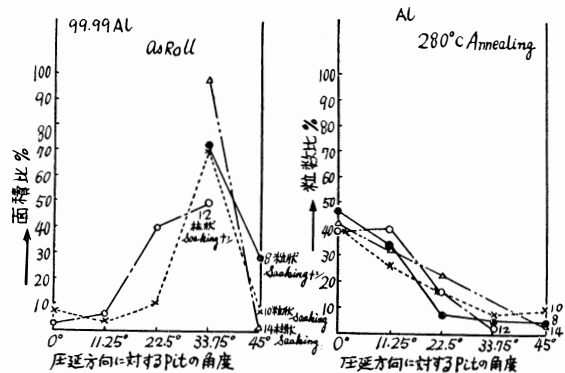
Cupping test の結果で、圧延のまま、150°C、200°C、250°C、280°C、300°C、320°C、360°C、450°C、に各々1時間焼鈍した。これによると1Sの場合と異って、280°C以上の温度で焼鈍した粒状晶のものが0°90°に高く耳が出ているのは前にも書いた如く結晶粒度が非常に粗大で1Sの場合と異っている為と思われる。圧延のままでは粒状晶柱状晶、また鑄造のまま、500°C12時間加熱したもの、いづれも耳高は大差ないが焼鈍を始めると粒状晶の方が早く0に近づき、且つ0°、90°、に耳が出てくる。粒状晶では鑄塊の時500°C12時間加熱したものと、しないものの変化はあまり明らかなではないが、柱状晶では1Sの場合と同様加熱したものは焼鈍後幾分耳高が低くなっている。

これら板にしたものの Etching pit の状態を調査した結果を図—7、図—8 に示す。

図—7 の1Sについては、圧延のままのものでは圧延方向に対して0°に近いものが少くほとんど45°に近い角度を示している。柱状晶の方は0°に近いものも少く、また45°に近いものも少く22.5°の傾斜をしているものが多く、これらを耳高%と比べてみると大体一致している。360°Cで焼鈍した板の pit の状態は0°および0°に近い角度を示すものが多くなり45°に近い傾斜の pit

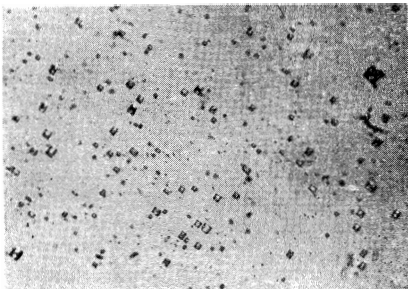


図—7

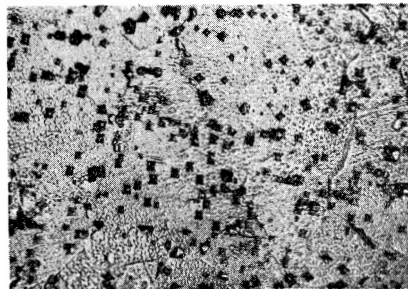


図—8

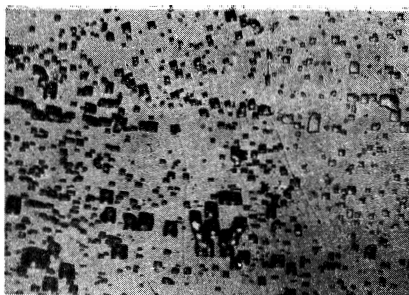
は少なくなっている。0°の pit のみを考えると、500°C12時間加熱したもの（試料番号2,6）はいづれも加熱なしのものに比べて少なく、また粒状晶のもの（試料番号2）が大体線が水平になり、耳高も0に近く現われている事は0°の pitを示すものは0°90°方向に、45°の pitを示すものは45°方向に耳を出す因子となり、0°、45°の pitを現わす結晶粒の数がほぼ同数近くなると互に抑制し合って耳高が少なくなると考えられる。図—7は同じく高純度アルミニウムの場合の pit の状態を示したもので、圧延のままのものでは33.75°の傾斜をもつ pit が非常に多く、0°も45°も比較的少なく現われる。280°Cで1時間焼鈍したものの pit は1Sの場合と同様に0°が多く、圧延のままでも多かった33.75°のものが非常に少なくなっている。此の場合耳高%のグラフと合せ考えると0°を示す結晶粒が多く、45°近くの pit を示す結晶粒が少ない為に0°90°方向の耳が高く現われている事が判る。次に pit の出現したものの代表的な写真を挙げる。



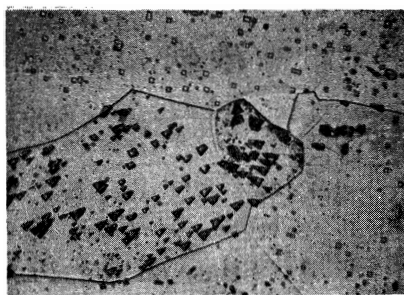
写—6



写—7



写—8



写—9

写真—6 は出現した pit の一例で 45° 耳の高く出ている試料 No.12 の圧延のままのもので 33.75° に傾いている。

写真—7 は試料 No.6 の 360°C 焼鈍したもので pit は種々の傾きをもっているが、 0° の方が多く現われている。

写真—8 は試料 No. 8 の 280°C で焼鈍したもので全視野ほとんど圧延方向に 0° の pit が出ている。この写真は結晶粒が三つありますが、試料いづれの場所も同様です。

写真—9 は試料 No. 14 で 280°C 焼鈍したもので三角形、不定形が見られるが、これら不定形のは除外して考えた。

4. 総 括

以上の事を総括すると

- 1) 鑄造のままの鑄塊に現われる pit は粒状晶では 1 S と高純度アルミニウムと異なるが、大体鑄造方向に対して 45° 位に傾斜しているものが多く、1 S には三角形 (111) pit はあまりないが高純度アルミニウムには多く現われる。
- 2) 粒状晶の鑄塊を加熱すると pit の鑄造方向に対する角度が違って来て三角形が少なくなり 22.5° の方向に並んでくる。
- 3) 柱状晶の鑄塊では 1 S はすべて (100) か (110) で柱状晶にそって並ぶ。高純度アルミニウムでは 0° に多かったものが加熱によって 45° も多く現われてくるが、1 S の場合と同様に 22.5° の傾斜のものが一番多い。
- 4) Cupping test に於ては焼鈍後の耳高は予備加熱したものと、しないものとの差はそれ程著しくないが、予備加熱したものの方が幾分低い。これは高温で熱間加工をするとその温度が高い程 45° 耳が出るという説と一致する。
- 5) 圧延後の pit は、圧延したままのものは圧延方向に対し 45° 位に傾斜しているものが多く 0° が少ない。この場合耳は 45° に出る。それに反し焼鈍後は pit は圧延方向に対し 0° のものが多くなり、 45° に傾いたものは少なくなる。この場合耳は $0, 90^\circ$ に現われてくる。

文 献

- (1) R. Funk, Z. Metallk., 46 (1955) 180
 K. T. Aust, F. R. Morral, J. of Metals. 3 (1953) 431
 J. Herenguel, J. of Metals .9 (1952) 382
 R. E. Smallman, J.Inst. Metals. 9 (1955) 10
 K. T. Aust, F. M. Krill and F. R. Morral, J. of Metals (1952)
 麻田, 田中, 小池 軽金属 1 (1951) 16
 森永, 室町, 堀 日本金属学会誌 20 (1956) 202
 畑, 竹内 日本金属学会誌 18 (1954) 371
- (2) 室町, 多々 富山大学工学部紀要 8 (1957) 1
- (3) 室町, 多々 軽金属 34 (1959) 13

(昭和37年10月31日受付)

砂鉄の低塩基度製に関する研究

森 棟 隆 弘
平 沢 良 介

Study on the Production of Iron Granule with
Iron Sand by Means of Low Degrees of Base in
the Furnace of Carbon Lining.

Takahiro MORIMUNE
Ryosuke HIRASAWA

Synopsis : On the production of iron granule with iron sand, the smelting in graphite crucible and the tests on basic degree of 0.077 to 0.373 were tried.

In this investigation, chemical and theoretical conditions of Carbon, Silicon, manganese, Phosphorous, and Sulphur were observed.

In these tests, the recovery of iron from ores have been reached about 95%.

I 緒 言

クルップ法は塩基度 0.1~0.2 附近で、熔鉱炉に直接使用出来ない貧鉄を回転炉中で、コークス粉無煙炭、等により還元して製鉄する方法であって、貧鉄処理法としては、すぐれた方法の一つであると考えられる。この方法によると、回転炉を使用するため、耐火物の損傷が多い傾向はあるが出来る粒鉄はC, Si, 等の低いものとなる。又装入物中の SiO_2 が高いので、製煉温度も低く、大体 1250°C 前後で行なわれている。唯スラグの粘性が強く、粒鉄中に混入することもあるが、

F. Johansen⁽¹⁾ は逆にこの粘性を利用して鉄の歩留を上げることを報告している。

F. Johansen⁽¹⁾、垣内氏⁽²⁾、柳田氏⁽³⁾ 等は粉コークス、無煙炭等を用いて、低品位褐鉄鉱、磁鉄鉱についての操業結果を報告している。H. Lehmkuiler⁽⁴⁾ は赤鉄鉱、褐鉄鉱、含チタン鉄等をクルップ法で処理し、高収率をあげうることを示している。又 F. W. Strarratt⁽⁵⁾ 等は粒鉄の高炉への利用について研究を行なっている。最近 J. W. Gilles⁽⁶⁾ はシャフト炉による粒鉄製造について研究を行なっている。しかし、クルップ法については、その使用する炉やその他の基礎的なデータがあまり発表されていないので、我々は数年前より、之についての基礎的条件を明らかにするために純物質を用いカーボンライニングで研究を行ない、これ迄にその結の一部を発表して来たが⁽⁷⁾、更に続いて砂鉄の低塩基度製鉄について基礎的な実験を行なったのでその結果の一部を報告する次第である。

II 試料及び実験方法

実験に用いた試料は第1表に示す成分の砂砂であるが、砂鉄中の CaO , Al_2O_3 が低く、 MgO が高いので、塩基度を調整するためアルミナ、石灰石等を使用した。又之等のアルミナは、 Al_2O_3 94.42% CaO 1.82% SiO_2 0.62%, 石灰石は CaO 55.00% SiO_2 0.45% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.2% のものである。

表—1 使用 鉍 石 分 析 結 果

T.Fe %	SiO ₂ %	LiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Cr ₂ O ₃ %	MnO %	CaO %	MgO %	V %	S %	P %
51.09	11.90	8.54	1.92	0.029	0.62	0.21	4.60	0.16	0.043	0.150

還元剤としては 120メッシュ位のコークス粉を用いたが、これは固定炭素 81.00% 灰分 17.00% S.0.44% P. 0.019% のものである。各塩基度を調整した試料は黒鉛ルツボ（理研 1 号 S.0.10% P. 0.018%）に入れクリプトル炉で熔融状態にし50分間保持した。炉中で反応を行なわせたのち、とり出し、大きい粒鉄を除き、ボールミル中で約 10分間粉碎し、節分けと磁選を行なって、粒鉄、磁性酸化物及びスラグとに分けた。又温度はアスカニア、パイロメーター及びオプティカル、パイロメーターで測定したが各塩基度により、熔融点異なるが我々の実験範囲では 1250～1320°C であった。塩基度は $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2^{(8)}$ によって計算し 0.077～0.373 迄順次変化させた。

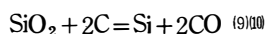
Ⅲ 実験結果と考察

実験によって得られた粒鉄は表—2に示す成分のものであった。本実験では黒鉛ルツボを使用している⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾ので、回転炉によって得られた粒鉄が1%前後の C を含んでいるのに対し、はるかに高く 3.30～4.15% となっている。

表—2 粒 鉄 の 分 析 結 果

$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}$	C %	Si %	Mn %	P %	S %	m.Fe%	FeO %
0.114	4.15	1.84	0.099	0.425	0.189	91.58	1.41
0.139	3.65	0.16	0.044	0.383	0.195	92.90	2.58
0.181	3.65	0.17	0.037	0.403	0.165	93.65	1.76
0.210	3.75	0.11	0.037	0.374	0.172	92.80	1.29
0.256	3.90	0.13	0.088	0.351	0.234	94.38	1.40
0.260	3.75	0.13	0.037	0.344	0.195	93.87	1.90
0.331	3.35	0.12	0.037	0.327	0.185	93.90	1.30
0.373	3.60	0.33	0.110	0.315	0.196	92.60	1.32
0.216	3.30	0.26	0.051	0.329	0.170	94.12	1.08
0.187	3.50	0.12	0.040	0.343	0.179	94.46	1.29
0.167	3.60	0.10	0.040	0.333	0.172	94.00	1.50
0.150	3.70	0.14	0.066	0.342	0.188	94.04	1.25
0.131	3.65	0.14	0.040	0.342	0.206	93.81	1.52
0.104	4.30	1.45	0.110	0.430	0.277	91.91	1.29
0.087	4.15	1.38	0.075	0.451	0.266	92.17	1.17
0.077	3.85	1.40	0.073	0.462	0.105	92.20	1.63

粒鉄中の Si は多くは 0.1～0.2% 位で低いが、塩基度が 0.1 以下のものでは 1～2% に及ぶものも見られた。之は塩基度が 0.1 以下になるとスラグの粘性が増大するため、スラグが混入したもとと考えられる。一般に Si は次の式によって還元せられると考えられるので、本実験の温度範囲では殆んど還元されないと考えられる。



$$\Delta F_T^\circ = 151865 \sim 83.73T$$

なお粒鉄中の Si は塩基度が高くなるにつれて、製煉温度も高くなるので、増加の傾向が見られる。この様子を示すと図—1 の様になる。

粒鉄中の S は多くは 0.2% 前後であって、これは鉍石は勿論、コークス、造滓剤、ルツボ等より入って来たものであろう。しかし之は普通回転炉で造られている粒鉄に比してやや低い傾向にある。粒鉄は普通低塩基度で造られるので装入物中に SiO_2 が多く、この SiO_2 が次の如く CaO , MgO , MnO , 等と反応するため、遊離の CaO が殆んどなく、 SiO_2 飽和の状態にあるので、スラグによる脱硫はそれほど考えられない。



$$\Delta F_T^\circ = -21300 + 0.12T \quad (298 \sim 1483^\circ\text{K})$$



$$\Delta F_T^\circ = -19900 - 0.82T \quad (1483 \sim 1813^\circ\text{K})$$



$$\Delta F_T^\circ = -30200 - 1.2T \quad (298 \sim 1700^\circ\text{K})$$



$$\Delta F_T^\circ = -8900 + 1.1T \quad (298 \sim 1600^\circ\text{K})$$



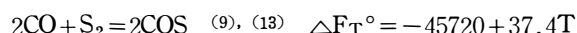
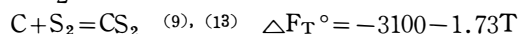
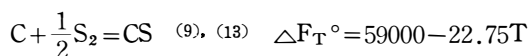
$$\Delta F_T^\circ = -15120 + 0.0T \quad (298 \sim 1700^\circ\text{K})$$



$$\Delta F_T^\circ = -5920 + 3.0T \quad (298 \sim 1600^\circ\text{K})$$

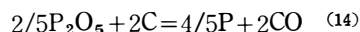
黒鉛ルツボを用いて、粒鉄を造る際の S の分配については、すでに一部報告した通りであるが、⁽¹²⁾
H. Lehmkuhler は全装入物中の S の内、50% 前後はガス化して除去されることを示している。⁽⁴⁾

本実験の場合に於ても、黒鉛ルツボを使用しており還元性雰囲気がつよいと推定されるので、製煉途中で一部ガス化によって脱硫が行なわれたものであろうと推定される。



なお粒鉄中の S は塩基度が高くなるにつれて、減少する傾向にあるが、これは、ガスによる脱硫の他にスラグの脱硫能が増加するためである。この様子を示すと図-2 の通りである。

粒鉄中の P は大体 0.3~0.45% 位であって、特に塩基度が 0.10 以下のものでは高く、0.45~0.50% 位である。これは炭素飽和の状態では装入物中の P が次の様に還元されて粒鉄に入るものと考えられる。

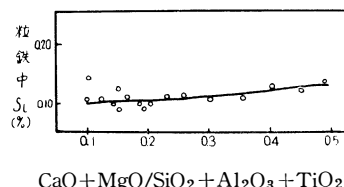


$$\Delta F_T^\circ = 946000 - 91.2T$$

装入物中には CaO , MgO , MnO , 等の成分が少いので、殆んどスラグによって脱磷が行なわれず大部分還元されて粒鉄中に入るものと考えられる。なお粒鉄中の P は塩基度が高くなると減少する傾向にあるが、S の場合程著るしくはない。

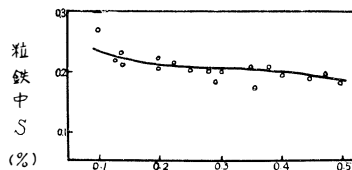
粒鉄中の Mn は低く大体 0.10% 以下のものが多いが、これは製入物中は Mn 含有量の少ないことにもよるが、普通炭素飽和の状態に於ては次の式により還元されて粒鉄中に入るものと考えられ

図-1
粒鉄中の Si と塩基度の関係



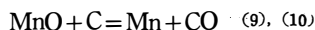
$\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$

図-2
粒鉄中の S と塩基度との関係



$\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$

るので、本実験の場合、その製練温度の関係から還元されることが、大変少ないためである。



$$\Delta F_T^\circ = 65250 - 38.26T$$

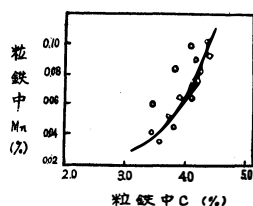
なお Mn. は C. の高い粒鉄に多く含まれているが、Mn. は次式により、炭化物を作り易い傾向があるので、本実験の場合の様に黒鉛ルツボを用いて、炭素飽和の状態では、炭化物となって粒鉄中に入るものと推定される。



$$\Delta F_T^\circ = 57583 - 38.393T$$

なお粒鉄中の Mn 含有量と C 含有量との関係を示すと図-3 の通りである。

図-3
粒鉄中の Mn と C 含有量との関係



本実験で得られた磁性酸化物の分析結果を示すと第3表の通りである。磁性酸化物は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、等のスラグ成分が高く、T.Fe も又大体 30~50 %位含まれている。磁性酸化物は還元途中の状態のものであって、m.Fe もかなり高いものがあるので、くり返して利用することは、鉄の歩留を上げる上に於て大切なことと考へられる。

なお磁性酸化物に含まれる鉄は塩基度に関係があり塩基度が高く、スラグの粘性が小さくなると低下する傾向が認められた。

表-3 磁性酸化物分析結果

$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}$	SiO_2 %	Al_2O_3 %	TiO_2 %	FeO %	m.Fe %
0.114	28.60	5.93	7.45	14.48	39.64
0.139	36.55	7.17	10.35	14.71	27.92
0.181	29.40	7.73	3.81	14.30	31.27
0.210	25.00	5.37	7.54	14.35	40.72
0.256	35.10	5.47	8.44	14.29	21.22
0.260	29.42	19.57	8.75	14.21	25.75
0.331	29.55	5.68	8.96	11.79	31.27
0.373	34.24	7.35	8.24	12.81	22.10

粒鉄及び磁性酸化物の X 線回折は図-4、図-5 に示す通りであって、粒鉄では C が高いために Fe、 Fe_3C 、及びグラハイト等が認められる。又磁性酸化物ではスラグの主成分である SiO_2 、の他に、 $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ 、 FeOTiO_2 、Fe、 Fe_3O_4 、等が認められる。還元途中で生成される FeO は大部分 SiO_2 、 TiO_2 、等と結合しているものと考えられる。

図-4

磁性酸化物の X 線回折図

CoK α , 25KV, 8mA
スリット巾 1°, 0.2mm
20/min 400Count/sec

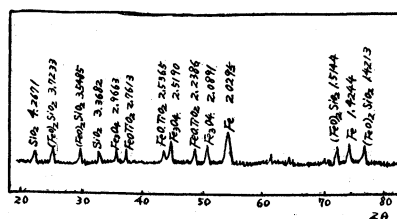


図-5
粒鉄の X 線回折図

COK α 25KV 8mA
スリット巾 1° 0.2mm
20/min 400count/sec

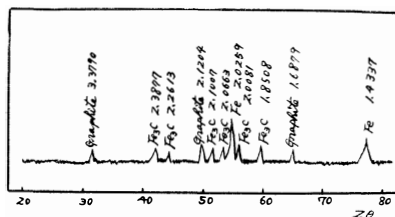
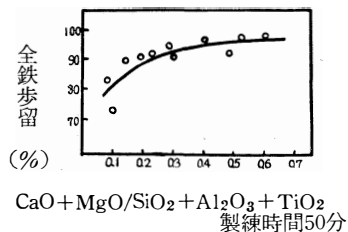


図-6
全鉄歩留と塩基度との関係

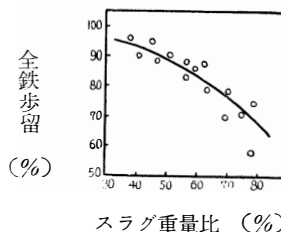


CaO+MgO/SiO₂+Al₂O₃+TiO₂
製煉時間50分
少くなって来る。即ちスラグの量が多くなり、鉄のロスが大きくなることになる。図-7 はスラグ重量比と全鉄歩留の関係を示したものである。

全鉄歩留と塩基度との関係は図-6 に示す通りであって、製煉時間を 50分にすると、塩基度が 0.10 以下のものでは、90%以下のものが多いが、0.10以上の塩基度では 90~95%位である。

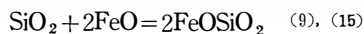
又一方造滓剤の添加量も大切であって造滓剤を極端に多くすると、装入物中の T.Fe %が低下し、スラグの熔融点は低下するが鉄歩留は低下し、製煉時間を長くしても、その効果が大変

図-7
全鉄歩留とスラグ重量比の関係

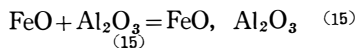


装入物中の SiO₂, Al₂O₃, の割合と全鉄歩留とは何らかの関係をもっている様である。図-8 は装入物中の SiO₂/Al₂O₃Ratio, と全鉄歩留との関係を示すものであって、SiO₂/Al₂O₃, の比が 1.4~1.6 の所で鉄の歩留が最も大きい。

これは鉄鉱石還元途中で生成された FeO が SiO₂ や Al₂O₃ 等と反応し、Fayalite, や Hercynite, を形成することに関係があると考えられる。



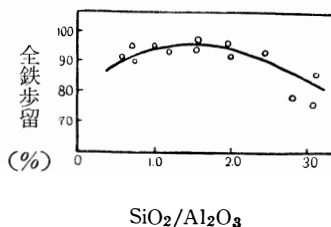
$$\Delta F_T^\circ = -6500 + 0.59T$$



なお、B.G.Baldwin 等によると、鉄鉱石と SiO₂, を密接させたときは容易に m.p 以下で Fayalite, を形成し、特に Al₂O₃ の存在が之に影響を与えることが報告されているが、本実験の場合に於ても、装入物中の SiO₂, が大変多いので、Fayalite, Hercynite, の形成が十分に考えられ製煉途中で出来る磁性酸化物のX線回折によっても Fayalite の存在が認められた。スラグの分析結果を示すと 表-4 の通りである。

スラグ成分は始めに調整した塩基度と多少変っているが、之は黒鉛ルツボの材質、コークス灰分等によるものであろう。又スラグ中の FeOは大体 4~10%位であるが、塩基度が高くなるにつれて低下する傾向が認められたが、之は装入物中の CaO が多くなるにつれて前述の Fayalite, や Hercynite, の生成が妨害されたり、分解されたりし、スラグの粘性が減少するので鉄歩留が増加するためであると考えられる。スラグ中の m.Fe は多くの場合 0.1~0.5%であって、粒鉄が粘性のつよいスラグ中に混入してスラグ中へ逃げる金属鉄は比較的少ない様である。しかし塩基度が低くても、造滓剤を適当に少くし、装入物の割合をうまく調整すると、スラグへの鉄損失を 5%以下に抑

図-8
全鉄歩留と SiO₂/Al₂O₃Ratioの関係



表—4 スラ グ 分 析 結 果

$\frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2}$	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{TiO}_2\%$	$\text{CaO}\%$	$\text{MgO}\%$	$\text{MnO}\%$	$\text{FeO}\%$
0.104	50.24	20.26	12.86	1.54	5.26	0.56	3.95
0.150	29.84	28.12	20.75	2.89	7.24	0.72	8.98
0.181	36.87	23.87	10.43	7.30	6.79	1.45	10.99
0.210	42.81	12.48	16.01	8.40	4.59	0.69	5.54
0.256	40.00	16.20	13.41	6.72	4.86	1.12	10.79
0.260	24.65	30.85	16.97	10.08	6.85	1.03	8.26
0.373	29.64	23.40	19.78	10.36	7.60	1.03	4.01
0.114	51.86	18.32	6.82	4.32	4.56	0.89	9.51
0.077	58.45	13.75	9.94	1.12	4.69	0.70	6.46

へることが出来る。

得られた粒鉄の組織は塩基度が 0.1~0.4 の範囲では殆んど白鉄の組織が表われている。なお塩基度が 0.10 前後の所ではスラグの粘性が強いので粒鉄中にスラグが混入しているのが、認められた。塩基度が高くなるにつれて鑄鉄の組織に近くなり、黒鉛の存在が認められた。

Ⅳ 結 言

以上の実験を行なって次の結論を得た。

- (1) 粒鉄中の C, Si, Mn, は塩基度が高くなると増加の傾向にあるが, P, S は減少の傾向にある。
 - (2) 粒鉄中の C は黒鉛ルツボを用いたので 3~4%位となり, 回転炉で造られたものに比して高い。
 - (3) 粒鉄中の si は塩基度が 0.1~0.4 の範囲では殆んど 0.1~0.2%位であるが, 塩基度 0.1 前後のものでは, スラグの混入のため 1~2%に達するものも認められた。
 - (4) 粒鉄中の Mn は 00.4~0.1%位で C の高いものに多い。
 - (5) 粒鉄中の m.Fe は 92~94%位である。
 - (6) 磁性酸化物は T.Fe 32~46%位で, SiO_2 , $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$, FeOTiO_2 及び混入スラグ等より成っている。
 - (7) 製煉時間を一定にすると, 全鉄歩留は塩基度の高い程増加する。又造滓剤はあまり多いと全鉄歩留を低下させる。
 - (8) スラグには 2~10%の T.Fe が含まれており, 造滓剤により SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , 等が高い。
 - (9) 全鉄歩留は装入物中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が 1.4~1.6 のときに最大である。
 - (10) 粒鉄の組織は多くは白鉄であるが, 塩基度が高くなると鑄鉄の組織に近づいて行く。
- なお本実験に助力された割沢康二君に感謝致します。

文 献

- (1) F.Johansen : Stahl u. Eisen. 59 (1939) 37. P. 1041~1046
" : AIME. BfCO ϕ RM, comitte, (1932) P. 75~100
- (2) 垣 内 : 海線鉄及び粒鉄, 山海堂 (1943)
" : 鉄と鋼 23 (1937) 8, P. 737~747
- (3) 柳 田 : 27 (1941) 7, P. 455~462
- (4) H. Lehmkuiler : stahl u. Eisen, 59 (1939) 48, P. 1281~1288
- (5) F.W. starratt : J. Metals, 11 (1959) 12, P. 830~833

- A. Stewart. H. K. Work : J. Metals, 10 (1958) 7, P. 460~464
- (6) J. W. Gilles : Stahl. u. Eisen, 80 (1960) 14, P. 943~948
- (7) 森練, 平沢, 古谷 : 学振 54委, 561
 森練, 平沢, 佐藤 : 学振 54委, 582
 " : 鉄と鋼, 46 (1960) 10, P. 1132~1134
 " : " 47 (1961) 3, P. 288~290
- (8) 例えば ポヤルコフ (阿部, 青木訳) : 製鋼法, 丸善 (1956) P. 26
- (9) O. Kulaschewski., E. L. L. Evans : Metallurgical thermo chemistry, Pergamon (1951) P. 336~342
- (10) 電気化学協会 : 電気化学便覧, 丸善 (1957) P. 96~98
- (11) 沢 村 : 理論鉄冶金学, 丸善 (1955) P. 111
- (12) 森練, 平沢 : 富山大学工学部紀要, 13 (1951) 1.2, P. 120~124
- (13) 鶴野, 本間 : 鉄と鋼, 37 (1951) 12, P. 1~6
- (14) 日本金属学会 : 新制金属講座, 製鋼(Ⅱ) (1957) P. 235~237
- (15) B. G. Baldwin : J. Iron and Steel Inst. 177 (1954) P. 312~316
 " : " 179 (1955) P. 142~146
- F. D. Richardson, Jaffes, Withers : J. Iron and Steel Inst., 166 (1950) P. 213~234

(昭和37年10月30日受付)

MgO・CaO-Fe-Si 系還元反応の収率に影響する 因子について

池 田 正 夫

Several Factors Effect on the Yield of Reducing Reactions in MgO・CaO-Fe-Si System

Masao IKEDA

Having studied on the effects on the yield of MgO・CaO-Fe-Si system, reducing reactions, the following results were obtained. Relations between yield (y%) and degree of vacuum (x mmHg) are shown in the following formulas: $y = 82.70 - 2.85 \log x$, $y = 78.98 - 7.20 \log x$. The yield for magnesium of the wet briquette shows about 5% higher than that of the dry briquette perhaps due to the decomposition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. From the industrial view points, addition of 5% MgO to dolomite seems to be more preferable than that of CaO for the increasing production of magnesium. Relation between velocity constant of reaction (k) and diameter of briquettes (d) is approximately represented in the equation; $k = 9.6 \times 10^{-3} e^{-0.0584d}$. Using several reducing materials, the activation energy of reducing reactions obtained as follows:

MgO・CaO—Si system,	46,300	cal/mol;
MgO・CaO—Fe-Si system,	55,500	cal/mol;
MgO・CaO—Al-Si system,	40,300	cal/mol;
MgO—Ca-Si system,	54,200	cal/mol;
MgO・CaO—Al-si-Fe system,	71,500	cal/mol;
MgO—Fe-Si system,	67,200	cal/mol;

I 緒 言

さきに還元法による金属マグネシウムの製造に関する研究において、MgO—Fe-Si 系の還元では反応過程において Mg_2SiO_4 が生成して MgO の相当量が未反応のまま残留することを報告した。⁽¹⁾ Mg_2SiO_4 の生成を抑制するために MgO・CaO を Fe-Si で還元することが Pidgeon⁽²⁾ によって提唱され、その後二、三の研究が行われてはいるが、幾多の問題が未解決のまま残されている。

MgO・CaO—Fe-Si 系の還元反応の収率におよぼす加熱温度、時間、Fe-Si の混合割合、CaO/MgO、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、煅焼条件、添加剤の影響などについてはさきに報告した。⁽⁴⁾ 本報においては真空度、ブリケットの製造条件、冷却条件、MgO、CaO の添加、ブリケットの大きさ、各種の還元剤の影響などについて実験を行った結果について報告したい。

II 実験方法

実験に使用した煅焼ドロマイト、Fe—Si の化学組成を表—1、表—2に示す。

表—1 実験に使用したドロマイトの化学組成

条 件	MgO (%)	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ (%)	T.Fe (%)	CaO/MgO (モル比)
生 鉱	19.32	35.13	0.22	0.38	0.11	1.31
焼 鉱	34.83	63.69	0.32	0.51	—	1.33

表—2 実験に使用した Fe-Si の化学組成 (%) 表—3 実験に使用した Si, Al-Si, Ca-Si, Al-Si-Fe, Ca-Si-Mn の化学組成 (%)

Si	Fe	Ca	Al	Mn
75.26	19.77	0.65	2.83	0.30

還 元 剤	Si	Ee	Ca	Al	Mn
Si	97.52	1.01	0.21	0.19	—
Al-Si	47.44	0.41	—	52.13	0.01
Ca-Si	54.28	8.74	31.65	0.87	0.75
Al-Si-Fe	40.07	43.39	—	16.14	—
Ca-Si-Mn	56.37	9.43	17.56	1.04	16.02

還元反応の活性化エネルギーを求めるために Si, Al-Si, Ca-Si, Al-Si-Fe, Ca-Si-Mn をも使用したが、その化学組成を表—3に示す。

煅焼ドロマイト中の MgO と還元剤中の Si が $\text{MgO/Si}=1/1$ (モル比) になるように配合してブリケットを作製する。実験装置はさきに述べたように 直径60mmの Ni-Cr 系のレトルト中にブリケットを装入し、ゴムパッキング、真空計をへて内部を真空にし、予め所定の温度に保ったエレマ電気炉を移動させて加熱還元を行う。レトルトの周囲に冷却水を通してゴムパッキングの焼損を防ぎ、また水量を加減しあるいはレトルトの外側からスリーブ部分を加熱して内部の温度勾配を変化させた。スリーブ内の温度勾配を測定するには、スリーブ内に保護管を挿入し数ヶ所における温度を測定した。

Ⅲ 実験結果

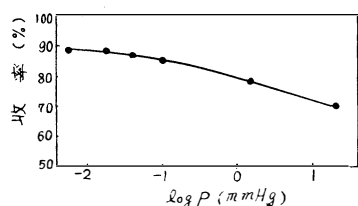
1. 収率におよぼす真空度の影響

煅焼ドロマイトに対し Fe-Si を $\text{MgO/Si}=1/1$ になるように添加したブリケットを 1150° に 2hr 加熱した場合の真空度と収率の関係を図—1に示す。

横軸に真空度の対数をとってあるが緩やかな曲線で表わされ、高真空側と低真空側に分けて考え、 y =収率(%), x =真空度(mmHg) とすると近似的に(1), (2)式で表わされる。

$$10^{-3} \sim 10^{-1} \text{mmHg の範囲では} \quad y = 82.70 - 2.85 \log x \quad (1)$$

$$10^{-1} \sim 20 \text{mmHg の範囲では} \quad y = 78.97 - 7.20 \log x \quad (2)$$

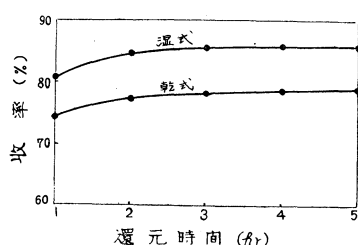


図—1 真空度と収率の関係

すなわち 1mmHg 程度の真空度でもマグネシウムは十分に得られるが、幾分酸化する傾向がある。また 10^{-3} mmHg 程度の真空度と 10^{-2} mmHg 程度の真空度の場合とでは (1)式から 2~3%程度の収率の増減しかないことが判る。従って真空装置の設備上の問題、高真空、高温下にもとづくレトルトの損耗、変形の問題さらに高真空によるブリケットの粉砕および装置への吸引、酸化物の解離にもとづく不純物の生成マグネシウム中への混入の可能性などを考えると、 10^{-3} mmHg 程度の真空度を採用することは必ずしも有利とは思われず、 10^{-2} mm 程度の真空度で十分であろうと考えられる。しかしこの点に関してはマグネシウムの生産価格、電力費、設備費、レトルトの消耗費等を考慮した上で決定すべきであろう。

2. 湿式ブリケットと乾式ブリケットの収率の比較

ブリケットの製造法には煅焼ドロマイト、Fe-Si の混合物に水分を添加してブリケットを作製し、還元に先立って十分に脱水する湿式法と水分を添加せずにブリケットを作製し、レトルト内で水分を除去、還元する乾式法とがある。前者はブリケットの製造が容易で取扱い中に壊れる割合は少く、脱水を行った後は気孔率の高いものになる。これに反して後者の場合は脱水はほとんど不要で緻密なブリケットが得られるが、作業中に壊れ易い欠点がある。また湿式法では団鉱のために強い圧力が必要としないが、十分な脱水を必要とする。乾式法では強い圧力の下で団鉱することが必要で、このために団鉱機のパンチの消耗が激しくこれに要する費用を無視することは出来ないが、緻密なブリケットが得られるためにレトルト単位当りの装入量が増すことが挙げられる。Coriolis⁽⁶⁾は湿式ブリケットは乾式ブリケットよりも Si の利用率が高くなることを報告しているが、その理由については全く触れていない。

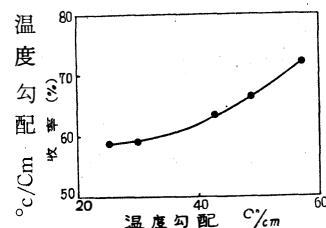


図—2 湿式ブリケットと乾式ブリケットの収率の比較

図—2はこの点を確認するために、 $MgO/Si=1/1$ になるように配合して乾式、湿式で製造したブリケットを全く同一条件の下で還元し、収率を比較した結果である。すなわち湿式ブリケットの方が乾式ブリケットに比較して幾分反応速度が早いことが判り、5hr 還元後におけるブリケット単位当りの生成マグネシウムの量を比較すると、湿式の場合が0.13に対して乾式ブリケットの場合は0.119であって、同一量を装入した場合は湿式ブリケットの場合の方が単位レトルト当りのマグネシウムの生成量が多いことになる。

3. 収率におよぼす冷却条件の影響

図—3に冷却条件すなわちスリーブ内の温度勾配が収率におよぼす影響を示す。煅焼ドロマイト中の MgO が $MgO/Si=1/1$ の割合になるように配合したブリケットを 1150° , 2hr 還元した結果である。温度勾配はスリーブ内のマグネシウムの凝着範囲における平均値で示してある。20~30°C/cmの温度勾配では収率にあまり大きな差異は認められないが、40°C/cm以上では収率は直線的に上昇する。温度勾配と生成マグネシウムの粒度の関係の実験結果によると 40°C/cm以上では粒の増大も著しく、しかも全体が不揃いになる傾向が認められ、つぎの熔解、精製の工程において熔け難く損失の原因になり易い。従って実用上はレトルト内の温度勾配は20~30°C/cmの範囲に抑えるべきであって、この程度の温度勾配の範囲では冷却条件は収率にあまり大きな影響をおよぼさないものと考えられる。



図—3 冷却条件と収率の関係

4. MgO , CaO の添加の影響

ドロマイト中における CaO と MgO の割合をしらべると表—1から理論量よりも CaO が過剰に存在することが判る。従ってこの過剰の CaO を有効に利用する目的で、 MgO を添加することによって単位レトルト当りの生成マグネシウムの量を増加させることが考えられる。一方人工ドロマイトの還元実験において CaO が増すにつれて収率が上昇することを指摘したが、工業的にはドロマイトに MgO , CaO のどちらを添加した方が有利かを知る必要がある。

図—4は煅焼ドロマイトに対して MgO , CaO を添加し、 $MgO/Si=1/1$ になるように Fe-Si を配合して還元を行い、収率、単位装入量当りのマグネシウムの生成量を比較した結果である。すなわち CaO の増加に従って収率は上昇するが、ブリケットの単位重量当りのマグネシウムの量はあまり増

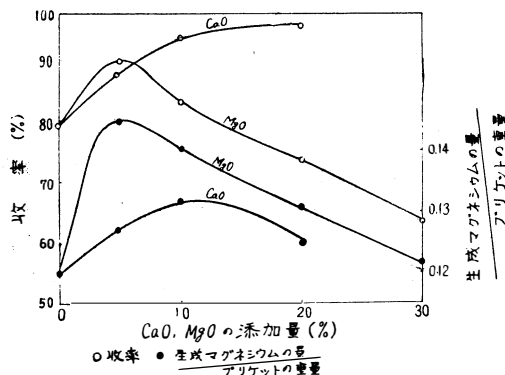


図-4 CaO, MgO の添加量と収率, 生成マグネシウム量の関係

した場合の収率を示す。本実験の条件の下では直径が増すほど収率が低下する傾向が認められる。

固体反応において生成層の厚さを y , 反応時間を t , 定数を k とすれば

$$y^2 = 2kt \quad (3)$$

の関係が成立することは Braune によって実験的に証明されている。しかし本実験の場合のように粉末の混合物の場合には, 生成層の厚さを直接測定することは困難であって, このような場合について Jander は粒子が球体であると仮定してつぎのような反応速度の式を導いている。すなわち粒子の半径を r , 変化した厚さを y , 変化した量の割合を x とすると, もとの粒子の容積は $4/3\pi r^3$, 変化後に未反応のままで残る部分は $4/3\pi(r-y)^3$ であるから

$$\frac{4/3\pi r^3 - 4/3\pi(r-y)^3}{4/3\pi r^3} = x$$

となり, 従って $1 - \sqrt[3]{1-x} = y/r$ の関係を(3)式に代入して反応時間 t と変化量 x との関係を求めると

$$(1 - \sqrt[3]{1-x})^2 = 2kt \quad (4)$$

となる。

反応量 x を知るには反応生成物である Mg , Ca_2SiO_4 あるいは未反応の $MgO \cdot CaO$, $Fe-Si$ のうちのどれか一つを知る必要がある。本実験の場合は測定の容易なマグネシウムの生成量すなわち収率(%)を採用し, (5)式によって計算した。

$$(1 - \sqrt[3]{1-x/100})^2 = 2kt \quad (5)$$

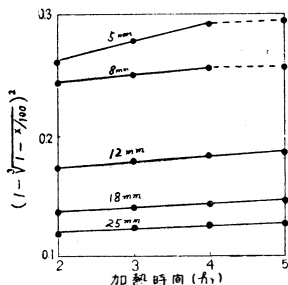


図-6 加熱時間と $(1 - \sqrt[3]{1-x/100})^2$ の関係

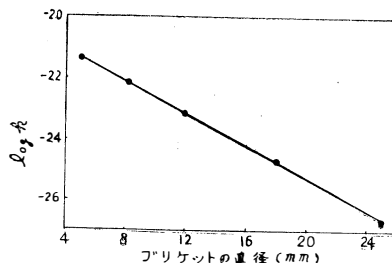


図-7 ブリケットの大きさと $\log k$ の関係

さない。これに反して MgO を添加した場合には 5% の点で収率, 生成量ともに山を画き, マグネシウムの生成割合は CaO 添加の最高の場合よりもほぼ 1% 高い値を示す。従ってドロマイト中に CaO を添加して収率の上昇をはかるよりも, MgO を添加して過剰に存在する CaO を十分に利用する方がよいわけで, 5% 程度の添加がもっとも効果的であることが判る。

5. ブリケットの大きさと収率の関係

図-5 は煅焼ドロマイトを使用して $MgO/Si = 1/1$ に配合した直径 5, 8, 12, 18, 22, 25mm の各ブリケットをそれぞれ 1150° に 5hr 加熱

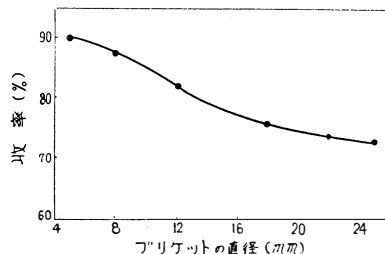


図-5 ブリケットの大きさと収率の関係

図-6 に直径 5, 8, 12, 18, 25mm の各ブリケットを 1150° に加熱した場合の $(1 - \sqrt[3]{1-x/100})^2$

と加熱時間の関係を示す。各大きさのブリケットの場合について直

線の傾斜から反応速度定数 k を求め、 $\log k$ とブリケットの直径 d との関係を示すと図-7 のようになる。これから最小自乗法によって還元反応の速度定数とブリケットの直径の関係を求めると (6) 式のように表わされる。

$$k = 9.6 \times 10^{-3} e^{-0.0584d} \quad (6)$$

6. 各種還元剤の反応速度の比較

Fe-Si, Si, Al-Si, Ca-Si, Al-Si-Fe の100メッシュに粉碎したものを $\text{MgO/Si}=1/1$ になるようにドロマイトに配合し、1050, 1100, 1150, 1200°の各温度に加熱還元して $(1 - \sqrt[3]{1-x/100})^2$

と加熱時間の関係を求め、各温度における直線の傾斜から反応速度定数 k を求める。図-8 に $\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Si}$ 系の場合の $(1 - \sqrt[3]{1-x/100})^2$ と加熱時間の関係を示す。1200° においては加熱時間の長い場合には直線からやや外れて来るが、その他の場合ではほぼ直線関係を示し、(5)の 4Jander の式が成立してこの種の還元反応は拡散によって進行することが判る。図-8 の傾斜から k を求め、 $\log k$ と $1/T$ の関係を示した結果が図-9 で直線関係が得られる。図-9 には他の還元剤の場合も一括し、また比較のために $\text{MgO} - \text{Ca-Si}$, $\text{MgO} - \text{Fe-Si}$ 系の場合についても併記した。

いまこの種の系の還元反応においても反応速度定数 k と温度の間に Arrhenius の式

$$k = \exp(-Q/RT) \quad (7)$$

ただし k = 反応速度定数, Q = 活性化エネルギー

e = 自然対数の底数, R = ガス定数

が成立するものとする。各反応における活性化エネルギーを求めることが出来る。すなわち $\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Si}$ 系 46,300 cal/mol; $\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Fe-Si}$ 系 55,500 cal/mol; $\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Al-Si}$ 系 40,300 cal/mol; $\text{MgO} - \text{Ca-Si}$ 系 54,200 cal/mol; $\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Al-Si-Fe}$ 系 71,500 cal/mol; $\text{MgO} - \text{Fe-Si}$ 系 67,200 cal/mol の値がそれぞれ得られる。

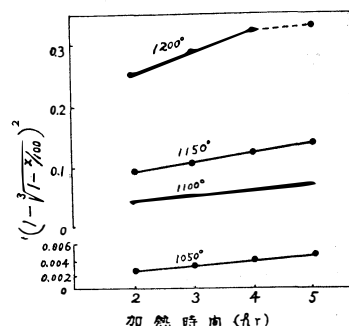


図-8 加熱時間と $(1 - \sqrt[3]{1-x/100})^2$ の関係

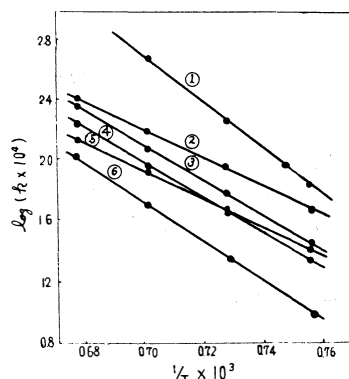


図-9 $\log k$ と $1/T$ の関係

①	$\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Al-Si-Fe}$	71,500 cal/mol
②	$\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Al-Si}$	40,300 cal/mol
③	$\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Fe-Si}$	55,500 cal/mol
④	$\text{MgO} - \text{Ca-Si}$	54,200 cal/mol
⑤	$\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Si}$	46,300 cal/mol
⑥	$\text{MgO} - \text{Fe-Si}$	67,200 cal/mol

IV 実験結果に対する考案

1. 湿式ブリケットと乾式ブリケットの比較について

ドロマイトが空気中の水分、 CO_2 を吸収した場合には X 線廻折図から CaO のみが CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ となって MgO は X 線的に認められるほどの変化は示さないことが判る。ドロマイトに水分を添加すれば CaO , MgO ともに変化して $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ になることは容易に推察される。一度水分を添加して、つぎにこれを焼成、脱水すれば再び CaO , MgO になるわけであるが、このように水酸化物から分解生成した所謂発生期の CaO , MgO の方が既に CaO , MgO として存在している場合に比較して活性に富み、従って反応速度は早く収率は高くなるものと考えられる。この他湿式ブリケットの方が乾式ブリケットの場合に比較して同一条件下の還元でも収率が高くなる理由としては、水分の脱出に伴う気孔率の増加のために生成マグネシウムの蒸気の脱出が容易になること、また水分の添加によってドロマイトが水砕された場合のように微細化されることが挙げられる。

2. Jander の式の成立範囲について

図—6, 図—8 の $(1 - \sqrt[3]{1-x/100})^2$ と時間の関係において反応の初期では直線関係からずれ, また温度が高くなると同様に直線関係が成立しなくなることがある。このことから Jander の式の成立する範囲が存在するものと考えられるのでこの点について考察を加えて見る。

さきに述べたように $\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Fe-Si}$ 系還元反応は拡散によって行われ, 同じく拡散によって進行する金属酸化膜の生成機構とほぼ同様に考えて差支えないであろう。

一般に酸化の初期の段階で酸化膜が多孔性である間は, 酸化膜の厚さ(y)と時間(t)との間にはつぎのような関係がある。

$$y = kt + A_1$$

ここに k は定数であって, もし時間零においては酸化膜は生成しないものとする

$$y = kt \quad (8)$$

となる。

酸化が十分に進行して酸化膜が緻密になると酸素は酸化膜を通して拡散し, 金属面に達して初めて酸化が行われるから酸化膜が厚くなるにつれて酸化速度は減少することになる。従って膜の生成速度は酸化膜の厚さに逆比例する。すなわち

$$dy/dt = k/y$$

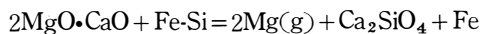
$$y^2 = kt + A_2$$

となり, さきの場合と同様に時間零において酸化膜が生成しないものとする

$$y^2 = kt \quad (9)$$

となる。(9)式は酸化の際に周知な拋物線法則であって, 酸化の初期の段階ではこの式に従わず(8)式に従うとされている。

$\text{MgO} \cdot \text{CaO} - \text{Fe-Si}$ 系の反応はつぎの式のように示される。すなわち



種々の実験結果によると反応の初期の段階においては、ドロマイトと Fe-Si からなるブリケット中の Si が拡散してマグネシウムが生成脱出し, 一方生じた SiO_2 と CaO が反応して Ca_2SiO_4 の層を生じ, 以後はこの生成層を通して Si の拡散, 生成マグネシウムの脱出が行われるものと考えられる。従ってその反応の過程は金属酸化物の生成過程に類似すると考えることが出来る。(3)式はすなわち酸化の場合の拋物線法則に相当し, これから導いた Jander の式は本実験の場合の反応が相当に進行し生成層を通して拡散が行われる場合のみ当嵌るものと考えられる。このような考え方に従うと本実験の反応の初期において Jander の式からずれる理由が容易に理解される。反応の初期段階においては(8)式によって Jander の式を修正し得ることになるが, この点の詳細については他日を期したい。

図—6, 図—8 の場合のようにブリケットの直径が小さくなるほど, また加熱温度が高くなって反応が起り易くなるほど, 実測値と Jander の式との間にずれを生ずる傾向がある。この点に関しては生成層の厚さがある限界を越えると, 反応速度と厚さの間に一定の関係が成立しなくなることから容易に予測される。 Ca-Si-Mn を還元剤として使用した場合にも, 高温でしかも加熱時間が長くなるにつれて Jander の式からずれて来るのが認められた。しかしこの場合は幾分不規則で生成したマグネシウムがやや硬化することから, マンガンが還元剤中から揮発混入して来るためと考えられる。このことはマンガンの蒸気圧が 1200° において $1.80 \times 10^{-3} \text{mmHg}$ を示し, 鉄, 珪素, アルミニウム等の値より著しく大きい点からも推測される。

V 総 括

MgO·CaO—Fe-Si 系還元反応の収率におよぼす真空度，ブリケットの製造法，冷却条件，MgO，CaO の添加，ブリケットの大きさの影響，各種の還元剤が反応速度におよぼす影響について実験を行って大要つぎのような結果を得た。

- 1) 真空度を x ，収率を y とすると真空度の範囲に応じて $y=82.70-2.85\log x$ ， $y=78.97-7.20\log x$ で表わされ， 10^{-2}mmHg と 10^{-3}mmHg 程度の真空度の差では収率は僅か数%しか変わらないことを知った。
- 2) 同一条件で還元を行った場合湿式ブリケットの方が乾式ブリケットに比較して5%前後収率は高くなるが，これは主としてドロマイト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解にもとづく反応活性によるものと考えられる。
- 3) 生成マグネシウムの粒の大きさをあまり増大させない実用上の温度勾配の範囲 ($20\sim 30^\circ\text{C}/\text{cm}$) では，冷却条件は収率にあまり影響しない。
- 4) ドロマイト中に CaO を添加するよりも MgO を添加する方が工業的には有効であると考えられ，その添加量はほぼ5%で良い。
- 5) ブリケットの直径が増すほど収率は低下し，反応速度定数 k とブリケットの直径 d との間にはつぎのような関係がある。

$$k=9.6\times 10^{-3} e^{-0.0584d}$$
- 6) 還元反応の初期においては実測値は Jander の式から幾分ずれるが，これは酸化反応の初期に拋物線法則が成立しないのと同様に考えることが出来る。
- 7) 各種還元剤を用いた場合の還元反応の活性化エネルギーを比較した結果，Al-Si，Si，Fe-Si，Ca-Si，Al-Si-Fe の順に反応速度が遅くなることを知った。

参 考 文 献

- (1) 池田：日本金属学会誌 **22** (1958)，453.
- (2) L.M.Pidgeon, W.A.Alexander : Trans.AIME, **159** (1944), 315.
- (3) W.M.Pierce : Trans.AIME, **159** (1944), 377.
 L.M.Pidgeon, J.A.King : Disc.Faraday Soc., **41** (1948), 197.
 A.Schneider : Z.Metallk., **41** (1950), 205.
- (4), (8) 池田：日本金属学会誌 **23** (1959), 152.
 池田：日本金属学会誌 **23** (1959), 437.
- (5) 池田：富山大学工学部紀要 **12** (1961), 102.
- (6) F.G.Coriolis : Trans.AIME, **182** (1949), 93.
- (7) 伊藤，池田：日本金属学会誌 **24** (1960), 549.
- (9) H.Braune : Z.Physik.Chem., **110** (1924), 147.
- (10) W.Jander : Z.anorg. Chem., **163** (1927), 1.
- (11) 池田：未発表
- (12) N.B.Pilling, R.E.Bedworth : J.Inst. Metals., **26** (1923) 529.
- (13) 池田：軽金属 **9** (1959), 5.
- (14) 池田：富山大学工学部紀要 **13** (1962), 125.

(昭和37年10月31日受付)

鉛・スパイス・マット間の相互溶解度について

位 崎 敏 男

On the Mutual Solubility between Lead, Speiss and Matte

Tosio IZAKI

Effects of additions to mutual solubility between lead, speiss and matte were studied. Results obtained are as follows:

- (1) Mutual solubility between lead, speiss and matte decreases considerably by addition of sulphide, such as Cu_2S and ZnS .
- (2) Solubilities of Pb in speiss and speiss in matte increase considerably by addition of Sb, and differences of compositions between speiss and matte diminish gradually.
- (3) Mutual solubility between speiss and matte, Pb solubilities in speiss and matte increase by addition of Ni_5As_2 .
- (4) Solubility of As in lead, equilibrated with speiss, is less than about 0.5%.

1. 緒 言

Pb製錬においては原鉱中に随伴する Cu, Ni, Co などの有価成分を分離回収するために、スパイスあるいはマットのような所謂捕集相を粗 Pb と共に生成せしめることが屢々ある。この場合捕集相生成の目的が充分達せられるためには、先ず第一に生成された捕集相が目的成分に対して充分な捕集作用を持っていることが、基本的な条件になることは言う迄もないが、これと同時にこれらの相と、炉内において共存する他の相との間の相互溶解度が出来るだけ小さく、各々の相が確然と分離されることが、今一つの重要な条件となることは明らかである。殊に後者は随伴成分の捕集効率のみならず、主成分の採取効率にも著しい影響を与えるので、實際上極めて重要な問題である。Pb製錬における Pb や Ag の損失のかかなりの部分を、これらの捕集相への溶解損失が受持っていることは周知のことである。従って捕集相の生成に際しては、関連相との相互溶解度に対して充分な考慮を払う必要がある。

著者は既に Pb製錬における Pb・スパイス・マット間の平衡が、基礎的には $\text{Pb}-\text{Fe}_2\text{As}-\text{FeS}$ 系として取扱えることを明らかにし、¹⁾ かつこの系の複偏晶範囲で共存する三液相は、それぞれ Pb, スパイスおよびマットに対応するものと考えることが出来るので、この共軛組成から三相共存状態における各相間の相互溶解度について基礎的な考察を行なった。それらの結果によるとスパイス・マット間にはかなりの相互溶解度が存在し、²⁾ 殊にスパイスへのマットの溶解度が大きいこと、またスパイス、マットは共にかなりの Pb溶解度を持ち、殊にマットの Pb溶解度が著しく大きいことなどが明らかとなった。そこで本報では更に、これらの相互溶解度が、マットおよびスパイス中に屢々認められる Cu, Zn, Sb, Ni などの添加成分の存在によって、どのような影響を受けるかについて検討を行なった。

2. 試料並びに実験方法

実験の方法は Pb50%, Fe₂As25%, FeS25%の配合の試料に、それぞれ Cu, Znは硫化物、NiはNi₅As₂, Sbは金属の形で添加し、この混合物を一端を熔封した石英反応管内で、黒鉛ルツボを用いて N₂ 気流中で 1150°C で熔融し、この温度で約1.5時間^{註1)}保持した後急冷する。冷却後の試料は Pb相、スパイス相、マット相の三相に明瞭に分離するから、これらの三相を注意して分離した後、それぞれの相について分析を行なって相互溶解度を検討した。

実験に使用した試料は金属は電解地金、硫化物および砒化物はそれぞれ電解金属と硫黄華および金属砒素より熔製後精製したものである。

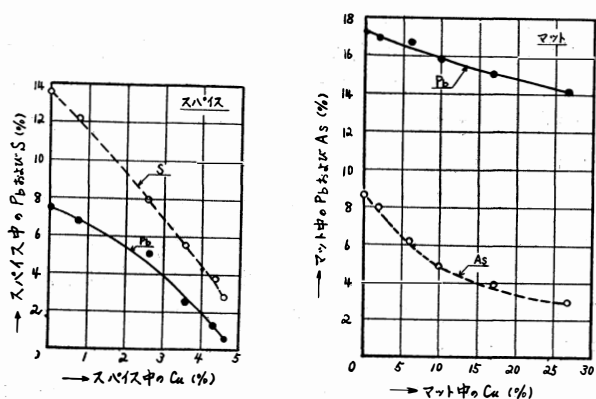
註1) この組成は Pb—Fe₂As—FeS 系の複偏晶範囲の略中間のもので、生成する Pb, スパイス, マット相が略等量になる。

註2) 予備実験の結果によれば、約1時間程度の保持で略平衡に達する。

3. 実験結果並びに考察

3・1 Cu₂S の 影 響

図—1, 図—2 はそれぞれ三相共存状態におけるスパイス中の Pb および S 濃度、並びにマット中の Pb および As 濃度に対する Cu₂S 添加の影響を示したものである。



図—1 スパイスの Pb および S 溶解度に及ぼす Cu₂S 添加の影響

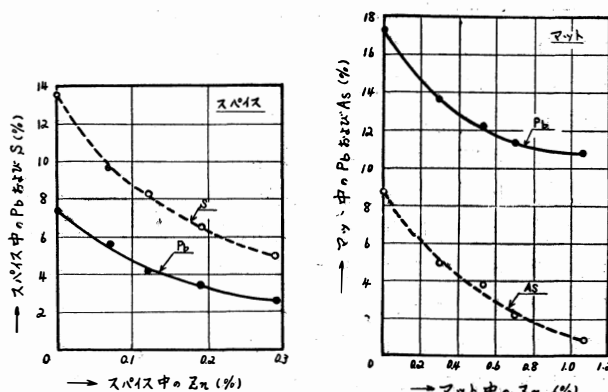
図—2 マットの Pb および As 溶解度に及ぼす Cu₂S 添加の影響

図—3, 図—4 は同様に三相共存状態におけるスパイス中の Pb および S 濃度、並びにマット中の Pb および As 濃度に対する ZnS 添加の影響を示したものである。

これらの結果から明らかなように、Zn の存在は Cu と同様にスパイス・マット間の相互溶解度、並びに両相に対する Pb の溶解度を著しく減少し、かつその影響の程度は Cu に比してはるかに大きいことがわかる。また Zn の影響は Cu とは逆に、マット相に対してやや著しいようである。なおこの

これらの結果から明らかなように、スパイスおよびマット中の Cu の存在によって、スパイス・マット間の相互溶解度並びに両相に対する Pb の溶解度が著しく減少し、殊にこの影響はスパイス相に対して著しいことがわかる。なおこの場合のスパイスおよびマット中の Cu の平衡濃度の比（以下分配比という）を求めてみると、大略 0.2~0.4 程度になる。即ちこの場合の Cu はマット中に著しく濃縮されることを示している。

3・2 ZnS の 影 響



図—3 スパイスの Pb および S 溶解度に及ぼす ZnS 添加の影響

図—4 マットの Pb および As 溶解度に及ぼす ZnS 添加の影響

場合のスパイス・マット間の Zn の分配比は大略0.11~0.24程度で、Zn は Cu と同様にマット中に著しく濃縮されることがわかる。

3.3 Sb の 影 響

図-5, 図-6 は同様に三相共存状態におけるスパイス中の Pb および S 濃度, 並びにマット中の Pb および As 濃度に対する Sb 添加の影響を示したものである。

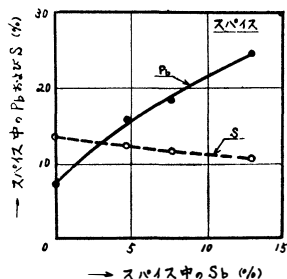


図-5 スパイスの Pb および S 溶解度に及ぼす Sb 添加の影響

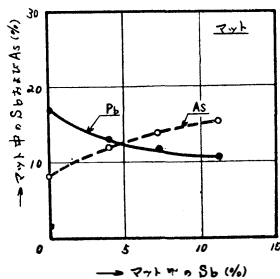


図-6 マットの Pb および As 溶解度に及ぼす Sb 添加の影響

側では返って著しく増加し, その結果 Sb の多い場合にはスパイスとマットが組成的に次第に近似してくることがわかる。

またスパイス, マットに対する Pb の溶解度についても同様の傾向が認められ, Sb 濃度の増加に伴ってマットの Pb 溶解度は Cu, Zn の場合と同様次第に減少するが, スパイスの Pb 溶解度は全く逆に極めて顕著な増加を示し, その結果 Sb の高濃度側ではスパイスとマットの Pb 溶解度の大小が逆転して, スパイスの方がより大きい Pb 溶解度を示すに至る。

以上のように Sb の存在はマットに対するスパイスの溶解度, 並びにスパイスに対する Pb の溶解度を著しく増大させ, その結果スパイスとマットは 組成的に次第に近似して, 両相の分離を困難にすると共に, これらの相への Pb 損失を著しく増大させることがわかる。従って Sb 濃度の高いスパイス, マットの生成は, これらの相の捕集剤としての性能を著しく低下させるものと考えられる。なおこの場合の Sb の Pb・マット間の分配比は大略1.5~1.8, またスパイス・マット間の分配比は大略 1.1~1.2 程度である。即ち Sb は Pb 中に最も多く入り, つぎにスパイス, マットの順になるが, 分配比は何れも 1 に近く, 三相間の Sb の平衡濃度にはさしたる差がないことがわかる。

3.4 Ni_5As_2 の 影 響

図-7, 図-8 はそれぞれ三相共存状態におけるスパイス中の Pb および S 濃度, 並びにマット中の Pb および As 濃度に対する Ni_5As_2 添加の影響を示したものである。

これらの結果をみると, スパイス・マット間の相互溶解度に対して Ni_5As_2 の添加は Sb と略同様の影響を与えることがわかる。即ち Ni 濃度の増加に伴ってスパイスに対するマットの溶解度は減少し, マットに対するスパイスの溶解度は逆に増加を示す。しかし Sb の影響は既述のごとく, マットへのスパイスの溶解度に対してやや大きいのに反し, Ni の影響はスパイスへ

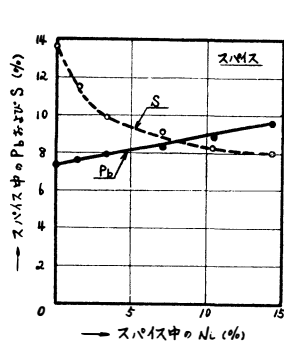


図-7 スパイスの Pb および S 溶解度に及ぼす Ni_5As_2 添加の影響

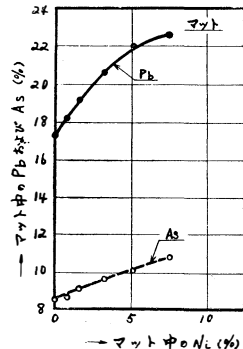


図-8 マットの Pb および As 溶解度に及ぼす Ni_5As_2 添加の影響

のマトの溶解度に対して著しいことがわかる。また Ni 濃度の増加に伴ってスパイスの Pb 溶解度は Sb の場合と同様に増加を示すが、その影響は Sb に比してはるかに小さい。またマトの Pb 溶解度は Cu, Zn, Sb などとは異なり、Ni 濃度の増加と共にかなりの増加を示している。

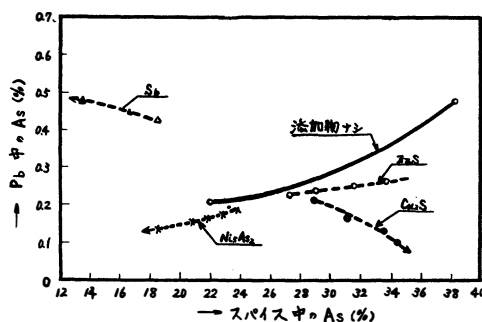
このように Ni の存在によって、スパイス・マト間の溶解度はマト側でやや増加し、スパイス側ではかなり減少し、またスパイス、マト両相に対する Pb の溶解度は何れも増加する。なおこの場合の Ni のスパイス・マト間の分配比は大略 2～3 で、Ni は Cu, Zn などとは逆にスパイス中に濃縮されることがわかる。

3.5 Pb の As 溶解度

スパイスと平衡する Pb がどの程度の As を溶解するかは、粗 Pb をベツツ法で電解精製する際の陽極泥の付着状態などと関連して、甚だ興味ある問題である。

図—9 は実験結果から、Pb の As 溶解度に対する添加物の影響を総括したものである。なお図の矢印の方向は添加物成分の濃度の増加の方向を示す。

Pb は Pb-As 系平衡状態図から明らかなように、液相において As をすべての割合に溶解するが、²⁾図—9 の実線で示すように、As が Fe, As および S からなるスパイス相として存在するときは、Pb に対する As の溶解度は著しく減少する。即ちスパイス中では As の活量が著しく小さいことがわかる。更にスパイス中に Cu_2S , ZnS , Ni_5As_2 などを添加すると図—9 に示すように Pb の As 溶解度は一層減少し、ことにこの影響は Cu_2S の添加の場合に著しい。Sb の添加はこれらとは逆に、Pb の As 溶解度をかなり増加させるようである。何れにしてもスパイスと平衡する Pb の As 溶解度は比較的小さく、大略 0.5% 以下の程度と推定される。



図—9 スパイスと平衡する Pb の As 溶解度及ばす添加物の影響

4. 結 語

Fe_2As と FeS からなるスパイスおよびマトと熔融 Pb の三相が共存する際の、各相間の相互溶解度に対する添加物の影響について検討を行ない、次の結果を得た。

(1) Cu_2S , ZnS などの硫化物の添加によって、スパイス・マト間の相互溶解度並びに両相に対する Pb の溶解度は著しく減少する。ことにスパイスの Pb 溶解度、マトのスパイス溶解度の減少が顕著である。またかかる影響は Cu_2S に比して ZnS が大きい。

(2) Sb の添加はスパイスの Pb 溶解度、マトのスパイス溶解度を著しく増大して、スパイス・マト間の組成を近接させる特異な効果を持つ。Sb はスパイスおよびマトの捕集剤としての性能を著しく低下させるものと考えられる。

(3) Ni_5As_2 の添加はスパイス・マト間の相互溶解度、並びにスパイスの Pb 溶解度に対して Sb と略同様の影響を与えるが、その影響はことにスパイスの Pb 溶解度に対して著しい。また Ni_5As_2 の添加によって、マトの Pb 溶解度はかなりの増加を示す。

(4) スパイスと平衡する Pb の As 溶解度は比較的小さく、約 0.5% 以下の程度と推定される。

なお本研究の費用の一部は文部省科学研究費によった。記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 西原, 位崎: 日本鉱業会誌, 78 (1962) 609
- 2) 西原, 位崎: 水曜会誌, 14 (1962) No.9, 459

(昭和37年10月22日受付)

門形ラーメンの問題についての一考察

長 元 亀 久 男

One Consideration on The Problems of Rahmen

Kikuo NAGAMOTO

One method of calculation of indeterminate force in the problems of rahmen with general loading is described in this paper.

I 仮想働原理の応用についての考察

いま不静定構造に於ける部材を考え、その部材について荷重による曲げモーメントを M_k とし、不静定力を X_i とした場合、 $X_i=1$ によるこの部材の曲げモーメントを M_i とする。いまこの部材の軸線にそって測った長さを ds とすれば不静定力は仮想働原理を用うればつぎのように求め得られる。

$$X_i = - \frac{\sum \int \frac{M_i M_k ds}{EI}}{\sum \int \frac{M_i^2}{EI} ds} \dots\dots\dots (1)$$

但し E はヤング係数、 I は断面の二次モーメントである。いま(1)式の分子分母の項について考えてみることにする。図-1を参照し AB を一つの部材とし M_i は直線的に変化し M_k は任意に分布するものとすれば $M_i M_k$ はつぎのように記述することができる。

$$M_i = M_{Ai} \frac{l-s}{l} + M_{Bi} \frac{s}{l} \dots\dots\dots (2)$$

$$M_k = M_{AK} \frac{l-s}{l} + M_{BK} \frac{s}{l} + M_{KO} \dots\dots\dots (3)$$

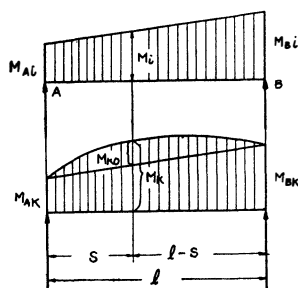


図-1

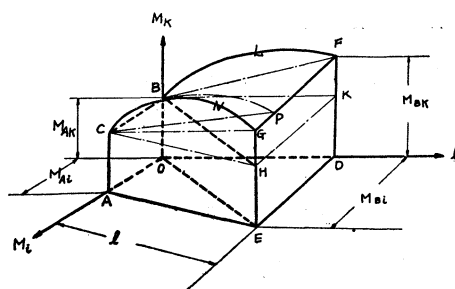


図-2

$\int M_i M_k ds$ の計算結果を考察するに図-2のように M_i , M_k , l , 軸をとって図示すれば図のような幾何学的形状の体積であらわされることになる。

図-2において

$OB=M_{AK}$, $DF=M_{BK}$, $OA=M_{Ai}$, $DE=M_{Bi}$ にとっている。この幾何学的形状の体積を考察するのに便宜上 $M_{AK}=OB=AC=EH=DK$, $M_{Ai}=BC=FP$, にとっている。また OE , BH , BG , CP , を結んで考えることにする。

然らば図-2から

$$\int M_k M_i ds = [\text{OACBDEHK の体積}] + [\text{CGHKFB の体積}] + [\text{BLFGNC の体積}] \dots\dots\dots (4)$$

また図から

$$[\text{OACBDEHK の体積}] = [\text{OACBHE の体積}] + [\text{OBKDEH の体積}] \dots\dots\dots(5)$$

$$[\text{CGHKFB の体積}] = [\text{BCHG の体積}] + [\text{BFKHG の体積}] \dots\dots\dots(6)$$

$$[\text{BLFNK の体積}] = [\text{BLFPQC の体積}] + [\text{CQPGC の体積}] \dots\dots\dots(7)$$

(4)式に (5)(6)(7) を代入しあとの計算に便利のように整理すればつぎのように記述することができる。

$$\int M_k M_i ds = [\text{OACBHE の体積} + \text{BCHG の体積}] + [\text{OBKDEH の体積} + \text{BFKHG の体積}] + [\text{BLFPQC の体積} + \text{CQPGC の体積}] \dots\dots\dots(8)$$

上式右辺括弧の第1項第2項第3項は著者の理論によりつぎのように計算することができる。

$$\begin{aligned} [\text{OACBHE の体積} + \text{BCHG の体積}] &= \frac{M_{Ai} l}{2} \times M_{AK} - \frac{M_{Ai} l}{2} \times \frac{M_{BK} - M_{AK}}{3} \\ &= \frac{M_{Ai} M_{AK} l}{3} + \frac{M_{Ai} M_{BK} l}{6} \dots\dots\dots(9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{OBKDEH の体積} + \text{BFKHG の体積}] &= \frac{M_{Bi} l}{2} \times M_{AK} + \frac{M_{Bi} l}{2} \times \frac{2(M_{BK} - M_{AK})}{3} \\ &= \frac{M_{Bi} M_{BK} l}{3} + \frac{M_{Bi} M_{AK} l}{6} \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

BLF の面積を A とし B から図心までの距離を \bar{x} とすれば

$$\begin{aligned} [\text{BLFPQC の体積} + \text{CQPGC の体積}] &= A \times M_{Ai} + A \times (M_{Bi} - M_{Ai}) \times \frac{\bar{x}}{l} \\ &= A \times M_{Bi} \frac{\bar{x}}{l} + A \times M_{Ai} (1 - \frac{\bar{x}}{l}) \\ &= M_{Bi} K_B + M_{Ai} K_A \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

$$A \times \frac{\bar{x}}{l} = K_B, \quad A \times (\frac{l - \bar{x}}{l}) = K_A$$

然らば(8)式はつぎのように記述される

$$\int_0^l M_i M_k ds = \frac{l}{6} [M_{Ai} (2M_{AK} + M_{BK}) + M_{Bi} (M_{AK} + 2M_{BK})] + M_{Ai} K_A + M_{Bi} K_B \dots\dots(12)$$

$M_K = M_i$ とすれば, $M_{KO} = 0$, $M_{AK} = M_{Ai}$, $M_{BK} = M_{Bi}$ となるから

$$\int_0^l M_i^2 ds = \frac{l}{3} [M_{Ai}^2 + M_{Ai} M_{Bi} + M_{Bi}^2] \dots\dots\dots(13)$$

以上のように (1)式分子の項である (12)式は図-2 のような幾何学的形状を画けば著者の理論により直ちに記述し得るもので甚だ簡易な関係にあるものである。(1)式分母の項は分子の項の特別な場合で (12)式を応用すればこれまた簡単に記述することができるものである。

II 門形ラーメンの問題に应用することの考察

以上 I. において述べた事項を応用して門形ラーメンの問題を解くことを考えてみる。いま図-3 に示すような一次不静定の門形ラーメンの問題について考えてみる。 h を高さ, l を経間, 断面の二次モーメントを脚については I_1 , 梁については I_2 とする。いま B を移動端とする基本静定系を考え, これに不静定力 X を作用せしむるものとする。

然らば1箇の集中荷重が梁及脚に作用する場合を考えると M_i , M_k の形状は第1表のようなものとなる。この表にて脚の横荷重からくる

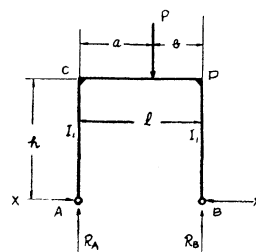


図-3

C点のモーメントを M_{CO}^u , D点のモーメントを M_{DO}^u と記している。

脚については(12)式にて $M_{Bi}=1 \times h$, $M_{BK}=M_{CO}^u$, $M_{Ai}=0$, $M_{AK}=0$

$$\text{AC脚} \quad \int_0^h M_i M_k ds = \frac{h^2}{3} M_{CO}^u + h K_B^{AC} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\text{BD脚} \quad \int_0^h M_i M_k ds = \frac{h^2}{3} M_{DO}^u + h K_A^{DB} \quad \dots\dots\dots (15)$$

(13)式にて $M_{AK}=M_{Bi}=1 \times h$

$$\text{AC脚 および BD脚} \quad \int_0^h M_i^2 ds = \frac{h^3}{3} \quad \dots\dots\dots (16)$$

梁については(12)式にて $M_{AK}=0$, $M_{BK}=0$, $M_{Ai}=1 \times h$, $M_{Bi}=1 \times h$

$$\text{CD梁} \quad \int_0^l M_i M_k ds = h(K_A^{CD} + K_B^{CD}) \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\int_0^l M_i^2 ds = l h^2 \quad \dots\dots\dots (18)$$

この場合 I_2 を基準部材にとり上記の結果を(1)式に代入して, $I_2 h / I_1 l = k$, とおいて不静定力を計算すれば, つぎのように求め得られる。

$$X = \frac{\frac{k}{3}(M_{CO}^u + M_{DO}^u) + \frac{k}{h}(K_B^{AC} + K_A^{DB}) + \frac{1}{l}(K_A^{CD} + K_B^{CD})}{\frac{h}{3}(2k+3)} \quad \dots\dots\dots (19)$$

いま荷重が梁のみに作用する場合を考えると $K_B^{AC}=0$, $K_A^{DB}=0$, $M_{CO}^u=0$, $M_{DO}^u=0$ となり, この場合の不静定力はつぎのように求め得られる。

$$X = \frac{2(K_A^{CD} + K_B^{CD})}{\frac{2}{3}(3+2k)lh} \quad \dots\dots\dots (20)$$

さて梁に荷重が存する場合の基本として, CD間に1箇の集中荷重が存在する場合を考えてみることにする。この場合は(20)式にて $K_A^{CD} + K_B^{CD}$ なる計算は図—4を参照してつぎのように求めることができる。

$$K_A^{CD} + K_B^{CD} = \frac{Pl^2}{6} \left(\frac{b}{l} - \frac{b^3}{l^3} \right) + \frac{Pl^2}{6} \left(\frac{a}{l} - \frac{a^3}{l^3} \right) = -\frac{1}{2} Pab \quad \dots\dots\dots (21)$$

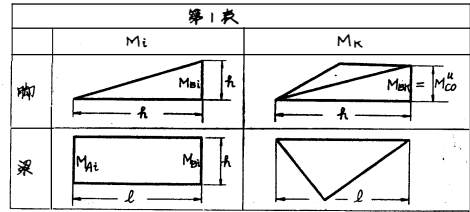
然らば図—3のような門形ラーメンにてCD間に1箇の集中荷重が存在するときの不静定力はつぎのように求め得られる。

$$X = \frac{3Pab}{2(3+2k)lh} \quad \dots\dots\dots (22)$$

もしCD間に数箇の集中荷重 $\sum_{i=1}^n P_i$ が存在するときの不静定力はつぎのように求め得られる。

$$X = \sum_{i=1}^n \frac{P_i a_i b_i}{2(3+2k)lh} \quad \dots\dots\dots (23)$$

もしCD間に等分布荷重が存在するときの不静定力はつぎのように求め得られる。



$$X = \int_0^l \frac{3Px(l-x)}{2(3+2k)lh} dx = \frac{Pl^2}{4(3+2k)h} \quad \dots\dots\dots(24)$$

つぎに図-5のように CE, DF という張出し部材をもつ門形ラーメンの問題について考えてみよう。張出部には図のように荷重が存在するとしこれによる C点のモーメントを M_{CO}^r , D点のモーメントを M_{DO}^l とすれば門形部の梁の部分における M_k の形が前の場合と異ってくるだけで, M_iM_k の形状は第2表のようなものとなる。

第 2 表		
	M_i	M_k
脚		
梁		
脚		

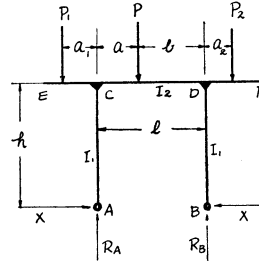


図-5

AC脚については前と同様に

$$\int_0^h M_i M_k ds = \frac{h^2}{3} M_{CO}^u + h K_B^{AC} \quad \dots\dots\dots(25)$$

BD脚については前と同様に

$$\int_0^h M_i M_k ds = \frac{h^2}{3} M_{DO}^u + h K_A^{DB} \quad \dots\dots\dots(26)$$

AC脚 BD脚については前と同様に

$$\int_0^h M_i^2 ds = \frac{h^3}{3} \quad \dots\dots\dots(27)$$

梁 CD については(12)式にて $M_{AK} = M_{CO}^r$, $M_{BK} = M_{DO}^l$, $M_{Ai} = 1 \times h$, $M_{Bi} = 1 \times h$

$$\int_0^l M_i M_k ds = \frac{lh}{2} (M_{CO}^r + M_{DO}^l) + h(K_A^{CO} + K_B^{CO}) \quad \dots\dots\dots(28)$$

$$\int_0^l M_i^2 ds = lh^2 \quad \dots\dots\dots(29)$$

この場合 I_2 を基準部材にとり(25)(26)(27)(28)(29)を(1)式に代入し $I_2 h / I_1 l = k$ とおいて不静定力を計算すればつぎのように求め得られる。

$$X = \frac{\frac{k}{3} [M_{CO}^u + M_{DO}^u] + \frac{1}{2} [M_{CO}^r + M_{DO}^l] + \frac{k}{h} [K_B^{AC} + K_A^{DB}] + \frac{1}{l} [K_A^{CD} + K_B^{CD}]}{\frac{h}{3} (2k+3)} \quad \dots\dots\dots(30)$$

荷重が梁にのみ作用する場合を考えると $K_B^{AC} = 0$, $K_A^{DB} = 0$, $M_{CO}^u = 0$, $M_{DO}^u = 0$

$$X = \frac{2(K_A^{CD} + K_B^{CD}) + l(M_{CO}^r + M_{DO}^l)}{\frac{2}{3} (3+2k)lh} \quad \dots\dots\dots(31)$$

もし荷重が CD梁間 のみに作用する場合には $M_{CO}^r = 0$, $M_{DO}^l = 0$, となり, (20)式が導き得られることになる。

今度は図-6のような門形ラーメンにて脚AC間に1箇の集中荷重 P が存在する場合を考えてみる。

この場合には(19)式にて, $K_A^{CD} = 0$, $K_B^{CD} = 0$, $K_A^{DB} = 0$, $M_{DO}^u = M_{DO}^l = 0$, $M_{CO}^u = M_{CO}^r = PC$, とおけば不静定力はつぎのように求め得られる。

$$X = \frac{(3+2k)PC + \frac{6k}{h}K_B^{AC}}{2(3+2k)h} \dots\dots\dots(32)$$

またこの場合の K_B^{AC} はつぎのように求め得られる。

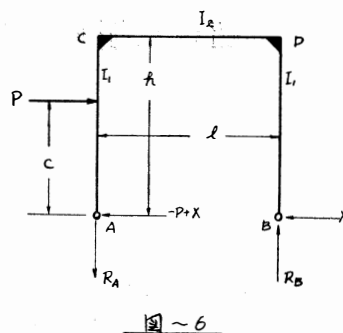
$$K_B^{AC} = \frac{Ph^2C - PC^3}{6h} \dots\dots\dots(33)$$

もしも脚 AC が全高にわたり等分布横荷重をうける場合には (32)式(33)式にて $P=p$, $C=x$ とおいて不静定力はつぎのように求め得られる。

$$\begin{aligned} X &= \frac{1}{2(3+2k)h} \left\{ (3+2k)p \int_0^h x dx + \frac{6k}{h} \frac{1}{6h} [ph^2 \int_0^h x dx - p \int_0^h x^3 dx] \right\} \\ &= \frac{6+5k}{8(3+2k)} ph \dots\dots\dots(34) \end{aligned}$$

参 考 文 献

- (1)福田武雄：構造力学（河出書房）
- (2)長元亀久男：構造における仮想仕事原理の応用についての考察，日本機械学会，宇部臨時大会前刷
（昭和33-11-6）
（昭和37年10月31日受付）



超音波振動による切削抵抗低下の要因について

村 中 利 吉
高 辻 雄 三
能 登 谷 久 公

Several Factors for the Reduction of Cutting Force
by the Ultrasonic Machining.

Rikiti MURANAKA
Yuso TAKATUZI
Hisakimi NOTOYA

Some investigators already verified that favorable usage of the ultrasonics for machining process would be effective, that is significant reduction of the cutting force and the formation of the flow type chip.

But it is not clear what characters in the ultrasonics would induce these phenomena.

The purpose of the experiment is to investigate some factors for the cutting force reduction. As the results, the principal factor for the cutting force reduction would be due to impact failure in the vicinity of the cutting edge and the energy for this failure would be generated by the ultrasonic velocity and masses of partial horn and tool.

緒 論

切削加工に超音波を併用すると切削抵抗が著しく低下し、切くずの形態も流れ形に近づき比較的平滑な仕上面を得られることは既の実証されている。又超音波の方向が切削方向に一致したときに特に効果的であることも亦解明されている。

しかし超音波の如何なる特性がこれらに対して効果的に作用するのか、普通切削と超音波切削とは切削機構上如何なる相違があるのか、は極めて不明瞭である。著者はこの点を究明するために次の諸項について実験ならびに考察を試みた。

1. 超音波切削と普通切削の剪断角及び摩擦係数が作業条件によって如何様に変化するか。
2. 上の両者の切削抵抗が作業条件によって如何に変化するか。
3. 上の両者の切削抵抗が工具角度によって如何に変化するか。
4. 上の両者の切りくずの形態の相異と仕上面の比較。
5. 超音波の切削効果

実験の概要

切削様式は二次元切削加工であって、使用旋盤は昌運製カズヌーブ6呎旋盤であり、切削抵抗の測定には試料取付アーバーにストレンゲージを貼付し、その歪をストレンメーターによって読みとる方法による。

切りくず厚さの測定は重量測定及びポイントマイクロメーターによって求めた。

仕上面の測定は、島津製小坂式表面検査機による。超音波発振器および振動子は、海上電機製のもので、容量 500W, 20KC のものである。

ホーン及びバイトの取付けは銀鍍着により、その寸法は図-1の通りである。ホーン材質は軟鋼、バイトは高速度鋼を使用した。無負荷の振幅測定は日本電子工業製のストロボライトと読取顕微鏡によって測定した。

作業条件としては、試料速度 34.5m/min, 送りを 0.0125~0.0375 mm/rev に種々変化させた。試料はアルミニウム及び銅管を使用し、切込幅をアルミニウムの場合は 1.0mm, 銅の場合は 0.5mm に作った。アルミニウムの衝撃曲げ試験はシャルピー試験機により、衝撃速度は 3 m/sec であり、試験片寸法は $3 \times 5 \times 50$ mm, 切欠深さは 0.5mm にとった。銅の衝撃引張試験は重量落下法により、衝撃速度 2.2m/sec, 荷重をそれぞれ 2, 3, 4, 6, 7.5, 11.8kg とし、各々の場合の落下荷重による試片の歪時間を計算し、これから落下時の衝撃力を算出し、応力~歪曲線を求め、塑性波の臨界速度を求めた。尚、超音波振動切削の実験装置の概観は写真-1の通りである。

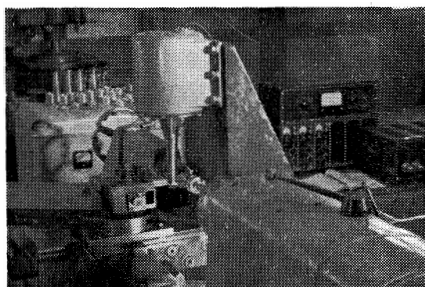
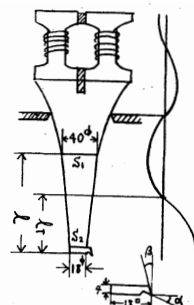


写真-1 実験装置



$$\begin{aligned} f &= 20 \text{ KC}; \text{高周波振動数} \\ \omega &= 2\pi f; \text{円振動数} \\ E &= 2.12 \times 10^{10} \text{ kg/cm}^2; \text{ヤング率} \\ \rho &= 7.8 \text{ g/cm}^3; \text{密度} \\ \alpha &= \omega/c \\ C &= \sqrt{E/\rho}; \text{音速} \\ S_1, S_2; \text{工具台端面積} \\ \tan(\alpha l) &= \frac{dl}{1 + \left(\frac{S_2/S_1 - 1}{2} \right) (ul)^2} \\ l_r &= 72 \text{ mm} \\ l &= 135 \text{ mm} \\ \beta &= 12^\circ \end{aligned}$$

図-1 振動子、工具台、バイトの各要素の概略図

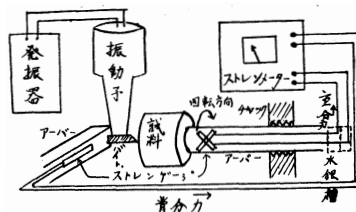


写真-1の概略図

実験結果

(1) 剪断角と摩擦係数

アルミニウム及び銅に対する、送りの変化に対応する剪断角と摩擦係数の変化の様相は、普通切削、超音波切削それぞれに関して図-2の如く現される。図によると超音波切削の場合は普通切削の場合に比べて剪断角の増大が著しく、摩擦係数の減少は割合少ない。又超音波切削の場合も普

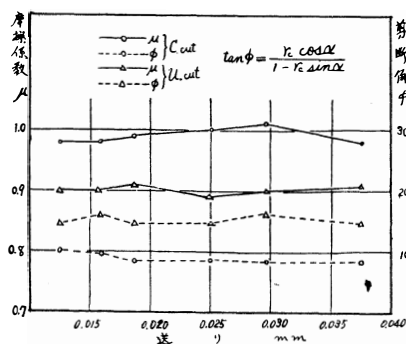


図-2(A) Al材 送りと摩擦係数、剪断角の関係

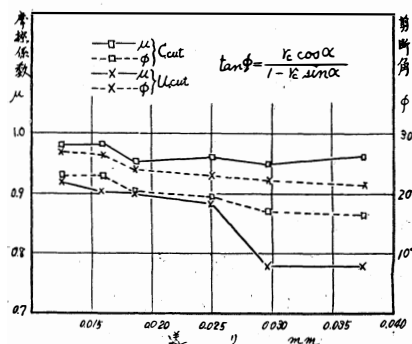
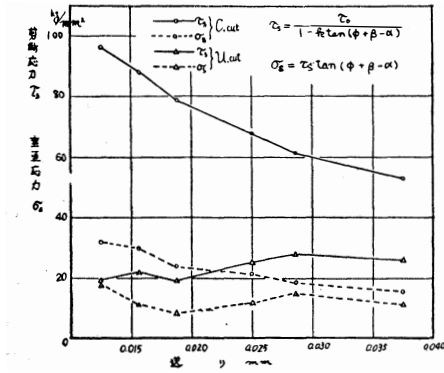


図-2(B) Cu材 送りと摩擦係数、剪断角の関係

通切削の場合と同様、送りが増すと剪断角は漸次減少し、摩擦係数もわずかながら漸次減少の傾向を示す。

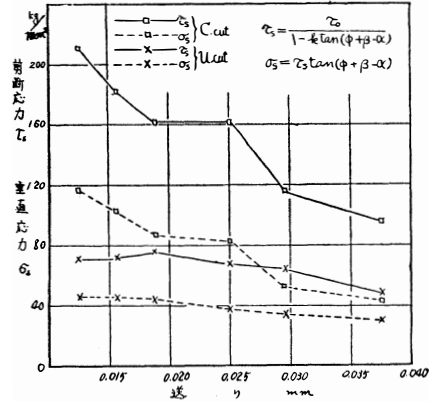
(ロ) 垂直応力と剪断応力

剪断面に作用する垂直応力と剪断応力との送りの変化に対応する変化は図—3の如く示される。図によると剪断応力および垂直応力ともに超音波切削の場合は著るしく少なく、送りが増すとその値が減少している。



図—3(A)

Al材 送りと剪断応力 τ_s , 垂直応力 σ_s の関係



図—3(B)

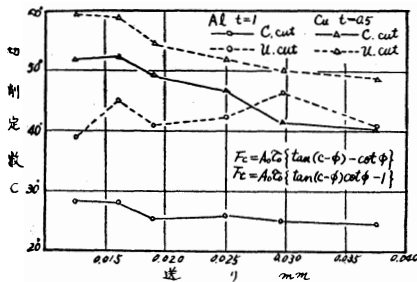
Cu材 送りと剪断応力 τ_s , 垂直応力 σ_s の関係

(ハ) 切削常数Cの値

Merchant の切削常数Cの値については図—4に示す通りである。図によると超音波切削の場合が普通切削の場合に比較して、概ね大きな値を示す。一方送り増大によるCの値の減少度合は銅の方が著しい。

(ニ) 切削抵抗

切削抵抗と送りの関係は図—5に示す通りである。図によると主分力、背分力とも超音波切削の場合は著るしく低くなる。その割合はアルミニウムの方が著しい。

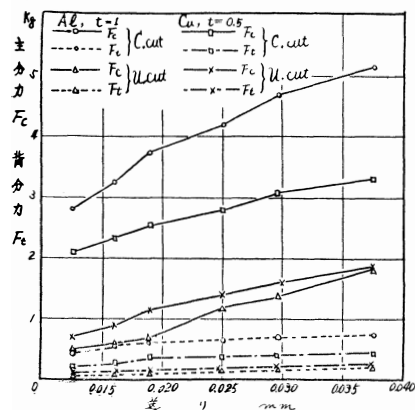


図—4

送りと切削定数の関係

(ホ) 掬角の影響

掬角と切削抵抗、剪断角、摩擦係数の関係は図—6の通りである。掬角が増すと、主分力、背分力は普通切削の場合と同様に超音波に於ても減少している。



図—5

送りと主分力、背分力の関係

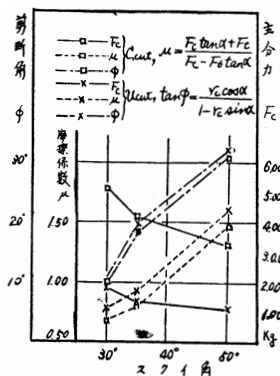


図-6(A) Al 材

削角と剪断角, 摩擦係数及び主分力の関係

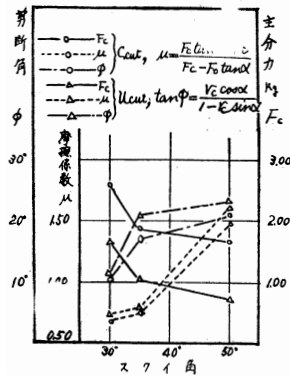


図-6(B) Cu 材

削角と剪断角 摩擦係数及び主分力の関係

考 察

以上の各実験結果に対し逐次考察を試みる。

(1) 剪断角と摩擦係数

一般に剪断角と摩擦係数との関係については種々の式が提案されているが、ここで Merchant の式⁽³⁾を取上げて考えると

$$2\phi = C + \alpha - \beta$$

で示される。実際に超音波振動を与えたバイト面を手で接触してみると、確かにクーロン摩擦係数が低い様に感じられる。今切削常数Cの値が超音波切削の場合も普通切削の場合も変化がないものと仮定すれば、摩擦係数が減少してくれば、剪断角が増大して来て実験の結果に当てはまり好都合であるが、実際には予想に反して摩擦係数の減少が著るしくなく、むしろ切削常数Cの値が増大してくる。

Merchant や M. C. Shaw や P. Bastin 等の剪断角に関する式を通覧すると、C又はこれに該当する係数は加工硬化の影響によって変化することが察知される。超音波切削に於ては、バイトが加工物に接触した瞬間速度は、切削速度とバイトのその時の速度との和であるから、普通切削の場合よりは確かに大きい。例へば加工物周速度を 34.5m/min, 超音波周波数 20KC, バイト全振幅 20μ とすると、バイトが加工物に接触した時の速度は 87.5m/min となる。もしCの値が同一材質の試片について、作業条件のみによって左右されるなら、普通切削の場合、切削速度を 87.9m/min とした場合の Cの値が超音波切削のCの値とほぼ等しくならなければならない。実際にこれを実験してみると、この場合

$$\phi = 36^\circ \quad \beta = 44^\circ 33' \quad C = 30^\circ 37'$$

となって異なった結果を生じる。

既ち、見かけのCの値の増加は他の原因によるものと推察される。

今バイトが加工物に接触した場合のバイトのエネルギーを考えてみる。勿論加工物が回転しながらバイトに衝突するのであるから接触面のエネルギーを考える場合は、この分も考慮しなければならない筈であるが、一応この分を度外視して、ホーン及びバイトのみの運動のエネルギーを考えると、この場合、振動体の質量としては、バイトの質量とホーンの節点以下の質量を考えれば充分である。計算と実測によってこの両者の重量を求めると約 230gr となる。一方接触瞬間におけるバイト速度は約 55m/min と算出されるので運動エネルギーは

$$E = WV^2 / 2g = 0.01075 \text{kgm}$$

である。

アルミニウム試片の衝撃値は実測によると 0.0126kgm/mm^2 であった。従って衝突によって誘起される破断面積は

$$A = 0.01075 / 0.0126 = 0.85 \text{mm}^2$$

今試片の切削幅を 1mm とすれば、破断深さは 0.85mm となる。一方接触後のバイトの切込深さは計算によると約 0.029mm である。このことから考えると、バイトの最大変位よりも更に深く衝撃破断が行われていることがわかる。又後述(ホ)の超音波の切削効果の項にも示す如く、銅の場合の実験によればその塑性波臨界速度が超音波の速度以下にあるため、或る衝撃荷重下においては、バイト先端に於て衝撃破断が生じていることになる。

以上の結果より推論すると、実際の剪断角 ϕ は普通の場合の剪断角 ϕ' と偏角 η の和として表わされる。即ち図—7 の如く、

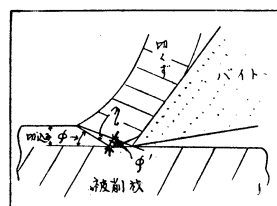
$$\phi = \phi' + \eta$$

η は材質、衝撃速度によって変化するものである。

Merchant の剪断角の式に上式を代入すると

$$2\phi = C + \alpha - \beta + 2\eta = C' + \alpha - \beta$$

となって前述の実験結果より求めた C の値は、実は C' の値を計算したことになる。



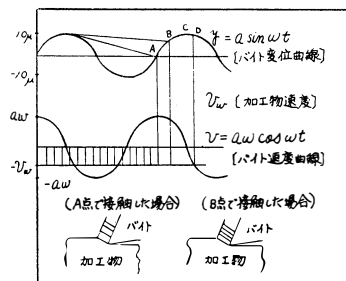
図—7 切削機構略図

(ロ) 切削抵抗

超音波振動を作用させた場合は、普通切削の場合より、主分力、背分力とも著るしく低下することとは、銅、アルミニウムとも共通の現象である。

普通切削の機構よりすれば、切削抵抗の低下の場合は摩擦係数が減少し、剪断角が増大してくるのであるが、前にも述べた如く、超音波振動切削の場合は摩擦係数も稍低下するが、剪断角は著るしく増加する。切削抵抗は一般に剪断角の変形に基づく力と、切りくずとバイト掬面の摩擦に基づく力の総和である。而かも両者の力の割合は前者の方が大きい。超音波振動を受けた切りくずは大きな衝撃力のためにバイトの先端より更に深く破断現象を誘起している。故に剪断面の長さも短かく、塑性変形のための力は著るしく減少する。従って主分力、背分力が減少し、摩擦係数が左程減少しなくとも、バイト掬面上の摩擦力も減少し、切削抵抗が低下してくるのである。

切削速度が早くなると図—8 に示す如く、加工物とバイトの変位の交点が正弦曲線の谷の方に近ずき、その反面バイト速度は割合早い点で接触を始めるので、衝撃エネルギーは大きくとれる。しかしこの場合、バイトと切りくずとの接触長さ、即ち切りくず小素片の幅が大きくなるので、その容積が大きくなり、又バイトと切りくずとの接触長さも長くなるので、剪断、摩擦の両仕事量が大きくなって、切削抵抗の低下が少なくなる。従って接触長さの短かい、言い換へると比較的切削速度の遅い方が、切削抵抗が小さくなり、バイトの寿命もよい訳である。



図—8 バイト速度及び変位曲線

(ハ) 工具角度の影響

掬角は銅、アルミニウムの如き軟質金属に対しては出来るだけ大きい方が、普通切削、超音波切削ともに効果的である。これは普通切削機構において知られる通り、掬角が大きくなると、必然的に剪断角が大きくなり、切削抵抗が低下するのである。

軟質金属の切削の場合は、とかく刃先が喰込みがちとなるので、前逃げ角は稍大きく 12° 位にとることが望ましい。又掬角が小さい時は、特にアルミニウムの如きものは構成刃先を生じて切削抵抗が極めて不安定なものとなる。

(二) 切りくずの形態と仕上面

剪断面に使用する垂直応力、同じく剪断面に作用する剪断応力及び垂直応力の剪断応力に寄与する割合 $k(=\cot C)$ の変化を求めると図-9の如くなる。図によると超音波振動切削の場合が普通切削より剪断応力、垂直応力の寄与割合 k の何れも著しく少い。このことは剪断がより容易で、切りくずが連続的になることを意味し、いわゆる流れ形切りくずの生成を見ることになる。従って仕上面も超音波振動切削の場合の方がより良好であることは写真-2に見る通りである。

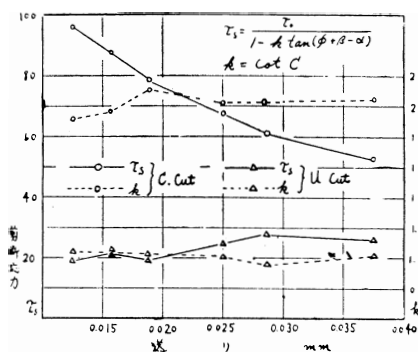


図-9(A) Al 材

送りと剪断応力 τ_s 、垂直応力の寄与割合 k の関係

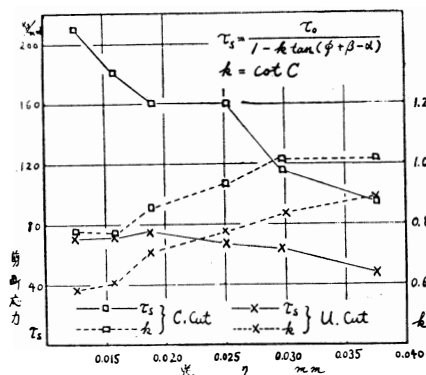


図-9(B) Cu 材

送りと剪断応力 τ_s 、垂直応力の寄与割合 k の関係

(三) 超音波の切削効果

前掲の図-8に示す如く、振動切削の一サイクルを考えると、バイトはA点で加工物に接触し、加工物に喰込みながら漸次喰込み速度を減じ、C点に至る。C点に於て一応切削過程を終え、これ以後は普通切削よりも減速の状態でお加工物とバイトは接触を保ち乍らD点に至る。D点を過ぎると加工物とバイトは離脱し、一サイクルを完了することになる。従ってA点よりD点迄は、加工物と切りくずの両者は常に接触を保っていて、超音波は絶えず作用している。

この場合、超音波は衝撃力を伴わないから切削抵抗に関与しない。

超音波が加工物の破断に与つかるためには、超音波の衝撃圧縮に伴って加工物内部に伝わる塑性波の臨界速度が超音波の進行速度より小でなければならない。重量落下法によって、落下速度 2.2 m/sec について銅の応力-歪、曲線を求めこれより臨界速度の式⁽⁵⁾

$$V_0 = \int_0^m \sqrt{T/\rho d \epsilon} \quad T = \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \quad \rho : \text{密度}$$

によって求めた結果は図-10の如くであって、超音波の最大速度よりも小さい。

従って超音波振動による衝撃はバイト先端に衝撃破断を生じることになる。

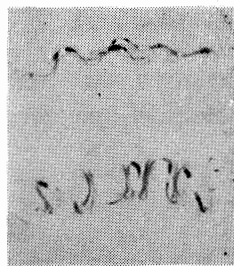


写真-2 (A) 切りくず写真

(上) 超音波切削の場合

(下) 普通切削の場合

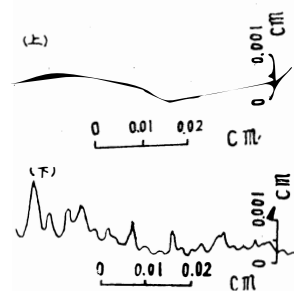


写真-2 (B) 切削面粗さ

(上) 超音波切削の場合

(下) 普通切削の場合

即ち超音波振動切削は超音波を利用して大きな衝撃エネルギーを作り、その衝撃破断によって切削効果を得るものである。

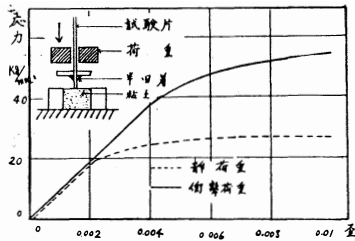


図-10(A)

応力～歪 曲線

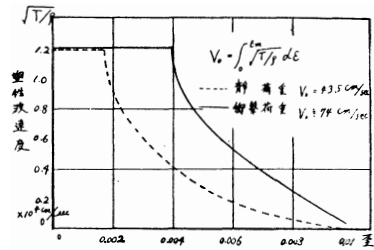


図-10(B)

速度～歪 曲線

結 論

以上の実験を総合すると、超音波振動切削によって切削抵抗を低減せしめ、良好な切れ味を得ることが出来る要因は、超音波自体の特性が直接作用することによるものではなく、超音波の特性によって機械的エネルギーを誘起し、このエネルギーが加工物に破壊作用を与えることによるものであることが確認された。

参考文献

- (1) 中川, 奥田; 機械の研究, 第8巻12号 P 1227
- (2) Shear Angle Relation Ship in Metal Cutting M. C. Shaw NH Cooke P 2834
- (3) Micro Tecunic VOL X No. 2
- (4) 谷 口; 超音波加工法 精密工学講座 Ⅱ-6
- (5) 作井, 森; 日本機械学会誌 VOL 65 No. 517 P 261

(昭和37年10月31日受付)

内燃機関の体積効率に関する理論的考察

風 巻 恒 司

A Theoretical Discussion on the volumetric Efficiency of Internal Combustion Engines

by Tuneji KAZAMAKI

The volumetric efficiency of internal combustion engines includes many factors mutually complex. Hence, it is very difficult to express that by the description of chemical and physical terms. Especially, the initial compression temperature T_B , which gives important light on questions of charge density or volumetric efficiency, will be gained only by the experiment, that one greatest difficulty is the problem of non-homogeneity of the cylinder charge. There is described a theoretical discussion on the volumetric efficiency in this papers, and factors included there-in have been qualitatively descussed in comparison with the thesisses having already been published.

This discussion has revealed the following.

- (1) The temperature T_w of the cylinder wall on gas side must, if possible, be measured at any constant state in which difficult the temperature of jacket water at least must be constant.
- (2) At high speed engines the values calculated by the experiment may be compared with under the equal conditions of the charge temperature T_s , on the contrary, of the temperature T_w at low speed engines.
- (3) The volumetric efficiency of idling at high speed diesel engines may be in estimation, but gasoline engines or low speed diesel engines must be tested on loading.

1. 緒 言

内燃機関（以下単に機関という）の給気吸込能力を表わす尺度としての体積効率は複雑な要素を含んでおり、実状に適合した物理化学的因子を用いて数式をたてる事が仲々困難である。その為かどうかは知らぬが、内容的に類似の性質をもつ充てん効率等との混同が文献或は著書等に偶々見受ける。⁽¹⁾

機関のシリンダ内ガスの状態変化並ガス交換に影響を及ぼす因子は複雑多岐に互る為、実際の現象を数式で明示するのは非常にむつかしく、従って理論式は幾多の前提条件の上に成立するので定量的には勿論時としては定性的にもこれを論議するのが無意味のように思はれる事さえある。

然しながら体積効率の意味する内容は機関の性能特にその出力に大きな影響をもつ。

本文は機関の体積効率に関し一つの理論式を提出し併せて数式中の各因子の体積効率に及ぼす影響を定性的に論じた。

2. 体積効率の理論式

論を進めるに先立ち数式中の各記号の意味を明記しておく。

記 号	単位	添 記 号
η_v 体 積 効 率		O 標準状態 (760mmHg15°C)
η_c 充 て ん 効 率		A 周囲の大気状態
P ガ ス 圧 力	ata	S 給気のダクト内の状態
T ガ ス 温 度	°K	B シリンダ内圧縮始め状態 (行程体積のみ考慮)
V ガ ス 体 積	m ³	r シリンダ内ピストン上部死点 (スキマ体積のみ考慮)
R ガ ス 常 数	kgm/kg°K	r シリンダ内ピストン下部死点 (スキマ体積のみ考慮)
G ガ ス 重 量	kg	e シリンダ内ピストン下部死点 (全シリンダ体積を考慮)
γ 給 気 比 重 量	kg/m ³	EO 排気弁開き位置
ν 給 気 比 体 積	m ³ /kg	EC 排気弁閉ぢ位置
ε 圧 縮 比		h 行程
m ポリトロピック指数 (膨張)		
Cp 定 圧 比 熱	Kcal/kg°C	

従って例えば次のようになる。

PA 周囲の大気圧力	GB B状態実際に吸入した給気重量
TS ダクト内給気温度	Gsh S状態で行程体積を占めるガス重量
Vh 行程体積	[尚添記号の無いのは任意の状態を示す]
Vs S状態で実際に吸入した体積	

尚水蒸気を含む空気及混合気等は厳密には不完全ガスとして取扱ねばならぬが、茲では半完全ガスと考え、近似的にガ斯特性式 $P\nu=RT$ が成立するものとして論ずる。

扱、日本機械学会便覧には体積効率 η_v の定義として次のように述べてある。⁽²⁾

$$\eta_v = \left. \begin{aligned} & \frac{\text{任意の状態}(p,T)\text{で実際に吸入した新気体積}}{\text{行程体積}} = \frac{V}{V_h} \\ & = \frac{(p,T)\text{にて実際に吸入した新気質量}}{(p,T)\text{にて行程体積を占める新気質量}} = \frac{G}{G_h} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

η_v の基準を(1)式において以下論を進める。

2・1 実験計測から求める η_v

実験計測から求められる η_v に仮りにダッシュを付けて表せば通常次の2通の式が考えられる。

$$\eta'_v = \frac{p_s, T_s \text{で実際に吸入した空気重量}}{p_A, T_A \text{で行程体積を占める空気重量}} = \frac{G_s}{G_{Ah}} \quad (2)$$

$$\eta''_v = \frac{p_s, T_s \text{で実際に吸入した空気重量}}{p_s, T_s \text{で行程体積を占める空気重量}} = \frac{G_s}{G_{Sh}} \quad (3)$$

尚茲でS状態とは流量計測装置系内の状態を示すこととなる。

(2)式を書直すと

$$\eta'_v = \frac{G_s}{G_{Ah}} = \frac{V_s \times \gamma_s}{V_h \times \gamma_A} = \eta_v \frac{\gamma_s}{\gamma_A} \quad (2a)$$

茲で $\gamma_s \equiv \gamma_A$ であるから $\eta'_v \equiv \eta_v$ となり即ち η'_v は体積効率を表わさない。

唯、ガスの特性式から $\gamma_s/\gamma_A = p_s T_A / p_A T_s$ が成立するからこれを (2a)式に導くと

$$\eta'_v = \eta_v \cdot p_s T_A / p_A T_s$$

となり、今周囲の大気状態が標準状態の場合即ち $p_A = p_O$, $T_A = T_O$ では上式は

$$\eta'_v = \eta_v \cdot p_s T_O / p_O T_s = \eta_c \quad (2b)$$

となり充てん効率を表わす事となる。いいかえると (2)式で求めた η'_v は標準状態の代りに計測時の

大気状態とおきかえた一種の充てん効率であるが区別して呼ぶ必要があらう。⁽³⁾

次に(3)式は

$$\eta''_v = G_S / G_{Sh} = V_S \cdot \gamma_S / V_h \cdot \gamma_S = \eta_v$$

となり体積効率を表わす。即ち実験で η_v を求める場合は(3)式を用いなければならない。

2・2 η_v の理論式

(1)式を数式で表わすと次のようになる。

$$\eta_v = G_B / G_{Sh} \quad (4)$$

茲でガスの特性式から

$$\left. \begin{aligned} G_B &= p_B \cdot V_B / R_B \cdot T_B \\ G_r &= p_r \cdot V_r / R_r \cdot T_r \\ G_e &= p_B \cdot V_e / R_e \cdot T_B \\ G_{Sh} &= p_S \cdot V_h / R_B \cdot T_S \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

が成立し、又当然

$$G_e = G_B + G_r \quad (6)$$

であるから(5)及(6)式を用いて

$$\begin{aligned} G_B &= p_B \cdot V_e / R_e \cdot T_B - p_r \cdot V_r / R_r \cdot T_r \\ &= V_r \{ p_B \cdot \varepsilon / R_e \cdot T_B - p_r / R_r \cdot T_r \} \end{aligned} \quad (7)$$

茲に $\varepsilon = V_e / V_r$

$$\text{又 } G_{Sh} = p_S \cdot V_r \cdot (\varepsilon - 1) / R_B \cdot T_S \quad (8)$$

であるから(7)(8)式を(4)式に導けば

$$\eta_v = \frac{R_B \cdot p_B \cdot T_S \cdot \varepsilon}{R_e \cdot p_S \cdot T_B (\varepsilon - 1)} \left(1 - \frac{R_e}{R_r} \frac{p_r}{p_B} \frac{T_B}{T_r} \frac{1}{\varepsilon} \right)$$

茲で近似的に

$$R_B \approx R_r \approx R_e \quad (9)$$

とおく事が出来るから上式は

$$\eta_v = \frac{R_B}{p_S} \frac{T_S}{T_B} \frac{\varepsilon}{(\varepsilon - 1)} \left(1 - \frac{p_r}{p_B} \frac{T_B}{T_r} \frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (4a)$$

となる。

次に(5)第三式及(7)式の夫々の左辺の比を求めると

$$\frac{G_B}{G_e} = 1 - \frac{p_r}{p_B} \frac{T_B}{T_r} \frac{1}{\varepsilon} \quad (10)$$

即ち(10)式の右辺は(4a)式の右辺()内数値と全一であり、且つ(10)式左辺はシリンダ内に実際に吸入された給気重量とシリンダ内全ガス重量との比を表わしている。そこでこの事を別の観点から考えて見よう。

今、シリンダ内燃焼ガスが排気弁開き(EO)より閉ぢ(EC)迄ポリトロピック変化により膨張するものとすれば、当然次式が成立する。

$$T/p^{\frac{m-1}{m}} = \text{Constant} \quad (11)$$

又(EO)及(EC)状態に対しガスの特性式を用いると次式が成立する。

$$V_{EC} - V_{EO} = G_e \cdot R_e \left(\frac{T_{EC}}{p_{EC}} - \frac{T_{EO}}{p_{EO}} \right) \quad (12)$$

(12)式左辺は(EO)から(EC)迄の燃焼ガスの膨張体積即ちガスの吐出体積を表わす。一般に無過給機関では吸気弁開きと排気閉ぢとの重り即ちオーバーラップは 30degree (クランク角度) 以内でこ

の間のガス吹抜けは無いと考えられる⁽⁴⁾から結局ガスの吐出体積とシリンダ内への吸入給気体積とは等しいと考えて良い事となる。

従って(12)式を書直し両辺に給気比重量 γ_s を乗じ、且つ(11)式を適用すると次のようになる。

$$\begin{aligned}\frac{\gamma_s (V_{EC} - V_{EO})}{G_e} &= \gamma_s \cdot R_e \left\{ \frac{T_{EC}}{P_{EC}} - \frac{T_{EO}}{P_{EO}} \right\} \\ &= \gamma_s \cdot R_e \frac{T_{EC}}{P_{EC}} \left\{ 1 - \left(\frac{P_{EC}}{P_{EO}} \right)^{\frac{1}{m}} \right\}\end{aligned}\quad (13)$$

(13)式左辺はシリンダ内に吸入された給気重量とシリンダ内全ガス重量との比を表わすから、結局(10)式と(13)式は全じ意味を持つ事となる。

従って

$$1 - \frac{P_r}{P_B} \frac{T_B}{T_r} \frac{1}{\varepsilon} = \gamma_s \cdot R_e \frac{T_{EC}}{P_{EC}} \left\{ 1 - \left(\frac{P_{EC}}{P_{EO}} \right)^{\frac{1}{m}} \right\} \quad (14)$$

尚茲で (EC) 状態とシリンダ内残留ガスの状態は略等しいと考えて良いから

$$\left. \begin{aligned} T_r &= T_{EC} \\ P_r &= P_{EC} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

又、ダクト内圧力とシリンダ内圧縮始め圧力とは略等しいから

$$P_B = P_s \quad (16)$$

従って (14) (15) (16) 式を (4a) 式に導けば

$$\begin{aligned}\eta_v &= \frac{T_s}{T_B} \frac{\varepsilon}{(\varepsilon-1)} \gamma_s R_e \frac{T_r}{P_r} \left\{ 1 - \left(\frac{P_r}{P_{EO}} \right)^{\frac{1}{m}} \right\} \\ &= \frac{T_s}{T_B} \frac{\varepsilon}{(\varepsilon-1)} \frac{\gamma_s R_e}{\gamma_r R_r} \left\{ 1 - \left(\frac{P_r}{P_{EO}} \right)^{\frac{1}{m}} \right\} \\ &= \xi \frac{T_s}{T_B} \frac{\varepsilon}{(\varepsilon-1)} \left\{ 1 - \left(\frac{P_r}{P_{EO}} \right)^{\frac{1}{m}} \right\}\end{aligned}\quad (17)$$

茲に

$$\xi = \gamma_s / \gamma_r$$

(17)式が求める体積効率の理論式である。

3. 体積効率に及ぼす各因子の影響

3・1 給気ダクト内温度 T_s

T_s が高くなる程 η_v は上昇する。実験結果によると T_s の 0.15~0.4 乗に比例して増加するともいわれる。⁽⁵⁾ 唯し茲で注意しなければならないのは(4)式から解るように T_s の高い事、即ち G_{sh} が小さくなる結果として相対的に η_v が増加する傾向となる定性的理由で、従って機関性能と結びつけて η_v を問題とする時は T_s 全一状態と比較しなければならないという事である。

3・2 圧縮始め温度 T_B

(17)式から T_B の低い程 η_v は増加する。

T_B を定量的に理論付ける事はむづかしく実験による他はないが茲では T_B に影響する因子を考えて見よう。

(1) T_s の影響

常識的には T_s が上昇すれば T_B も又上昇する事は当然考えられる。然し実際には給気ダクト及吸気弁からの熱授受の為、 T_s の差がそのまま T_B に影響せず少くなり且つこの現象は機関回転数によっても変動するであらう。

⁽⁶⁾ 実験結果によると機関回転数の低い場合は T_s の差は関係なく后述するシリンダ壁温によって T_B

は略決まり、逆に機回転数が高くなると T_s の差が T_B に直接影響して来る。結局低速機関では T_s よりシリンダ壁温を、又高速機関では T_s を夫々重視すべきであらう。

(2) 空燃比—空気過剰率の影響

空燃比即ち機関負荷が T_B に及ぼす影響としては、ピストンヘッド・シリンダ壁からの熱授受による温度上昇であらう。燃焼ガスからピストンヘッドへの熱伝達量は Nusselt の理論を啓発した Eichelberg により

$$a = 2.1 \sqrt[3]{C_{pm}} \cdot \sqrt{PT} \quad \text{Kcal/m}^2\text{-h-}^\circ\text{C}$$

C_{pm} : ピストン平均速度 m/sec

として与えられて居り、ピストン温度は正味平均有効圧力 P_{me} に比例するという報告⁽⁷⁾もあるが一概にはいわれず、筆者の経験によればピストン冷却機関では排気温度に略比例するようである。⁽⁸⁾ 又シリンダ壁温は図示平均有効圧力 P_{mi} に直線的に比例し、全 P_{mi} では P_s (但し T_s 等しい条件) に反比例・ T_s 及 $\sqrt[3]{C_{pm}}$ に比例して増減する実験結果⁽⁹⁾並にシリンダ壁温による T_B への温度上昇割合はシリンダ壁温と残留ガス温度 T_r との差の約々に等しいという報告⁽¹⁰⁾もある。

一方ガソリン機関ではガソリンの気化により逆に T_B を降下せしめる事が当然考えられるので、機関負荷に反比例して T_B は変化するであらう。然し反面ガソリン気化は P_s を降下させるので上述した理由からシリンダ壁温を上昇させるという逆現象もあるので結局 η_v に対してはさして大きな影響は与えないであらう。実験的にもそのように出ている。但し気化熱の大きな燃料を用いた時は別である。

(3) 残留ガス温度 T_r の影響

T_r により T_B が影響される事は当然考えられるが茲でこれを理論的に求めて見よう。唯し他の影響を無視して T_r のみによる T_B の温度上昇割合を考える事とする。今圧縮始め状態で残留ガスと給気が断熱的に混合するものとすればこの両者間の授受熱量は等しいから次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} G_r C_{pr} \Delta T_r &= G_B C_{PB} \Delta T_B \\ \text{茲で} \quad \Delta T_r &= (T_r - T'_B) \\ \Delta T_B &= (T'_B - T_s) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

尚茲に T'_B は圧縮始め温度を示すが厳密には T_B と異なるのでダッシュを付けて区別した。(18)式を T'_B に就て整理する際 $C_{pr}/C_{PB} = k$ とおけば

$$T'_B = k \left\{ \frac{1}{k} T_s + T_r \left(\frac{G_r}{G_B} \right) \right\} / 1 + k \left(\frac{G_r}{G_B} \right) \quad (19)$$

上式に(5)・(7)及(9)式を用い且つこの際 T_B を T'_B とおき代えると

$$G_r / G_B = P_r T'_B / T_r P_B \varepsilon - P_r T'_B \quad (20)$$

となるから(20)式を(19)式に導いて T'_B を求めるに、今 $k = 1.11 \sim 1.14$ ⁽¹²⁾であるからこれを近似的に $k=1$ とおいて

$$T'_B = T_s T_r P_B \varepsilon / T_r P_B \varepsilon + T_s P_r - P_r T_r \quad (21)$$

従って残留ガスによる T_B の温度上昇割合、 ΔT_B は

$$\Delta T_B = T'_B - T_s = T_r - T_s / 1 + \frac{T_r}{T_s} \left\{ \varepsilon \frac{P_B}{P_r} - 1 \right\} \quad (22)$$

即ち ΔT_B は圧縮比 ε で変化し $\varepsilon = P_r / P_B$ なる状態では ε に無関係に残留ガスとの温度差だけ上昇するが、実際には $\varepsilon \gg P_r / P_B$ であるから ε の高い程 ΔT_B は小となり T_B は低く従って η_v が大きくなる。

3・3 圧縮比 ε

(17)式を一見すると ε の低い程 η_v が高くなるように考えられるが、実は P_{EO} は ε の関数で次のようになる。⁽¹³⁾

$$P_{EO} = \delta' P_B + \frac{1.986}{C_{vm}/t^{EO}} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{1}{1 - \sigma_a} \frac{\eta_u - \eta_{i-1} - \phi_w \cdot \eta_u}{\eta_{i-1}} \cdot P_{i-1} \quad (23)$$

- 茲に
- δ' : 燃焼前後のモル数比
 - C_{vm}/t^{EO} : 一定体積の下で $O \sim EO$ 時間 (sec) の間の平均モル数価 Kcal/Mol
 - σ_a : 任意の排気行程位置に対する行程比 (例えば EO では $\sigma_a \times h$ となる)
 - η_{i-1} : 給気変化無しとした場合の圧縮始めより EO 迄間のガス効率 (筆者註: 著書によっては Diagram Factor ともいう。ガソリン機関では 0.9 とおいてよい)
 - η_u : シリンダ内ガスの実際の発生熱量と理論発生熱量との比
 - ϕ_w : ガス発生熱量のシリンダ壁に伝はる割合 (Umsetzungswirkungsgrad)
 - P_{i-1} : 給気変化無しとした場合のシリンダ内ガス平均圧力 kg/cm^2

従って ε が増加すると $\varepsilon/\varepsilon - 1$ の項は減ずるが P_{EO} は逆に増し(17)式 { } 内の項は増加する。又(22)式からしても T_B が減ずる。以上を総合すると一般的には ε の増加と共に η_v は増加すると考えられよう。唯し弁オーバーラップの大きな場合 (過給機関等) には ε の低い方が η_v が高くなる実験結果もある。⁽¹⁴⁾ この理由は多分掃気作用の為 ε による T_B の上昇割合が殆んど影響せず (逆に降下する事も考えれる) 且つ P_{i-1} が比較的高いので P_{EO} の減少割合も比較的小となり結局 η_v が上昇したものである。

3・4 残留ガスの圧力並比重 P_r , γ_r

残留ガスの P_r 及 γ_r 従って T_r は出来るだけ低くする事が望ましい。

4. 結 言

機関出力に重大な影響を与える η_v に就て茲に静的見地から一つの理論式をたてたが、これから実験に於て η_v を求める際の注意事項として次の事がいわれよう。

1. 高低速機関を問わず出来るだけ シリンダ壁温を一定とし (止むを得ずこれが計測出来ない場合はシリンダ外周温度・又はシリンダ冷却水温度) 計測すべきである。
2. 高速機関では T_s 等しい条件で比較検討しなければならない。
3. 低速機関ではシリンダ壁温が無ければ比較検討に信頼性が置かれない。
4. 高速ディーゼル機関では無負荷運転による η_v の数値が負荷状態に対しても十分適用し得るものとなるが、ガソリン機関及低速ディーゼル機関では負荷状態の η_v を必要とする。

機関シリンダ内ガスの状態変化を明確にする努力は 現在世界各国で続けられているが、理論的にもまだその全ぼうが説明し尽されておらない。この困難な理由の一つは シリンダ内ガスが混合気のため、化学的にホモジニアスで無いという事並に ガス状態に熱的勾配があるため 物理的にも均一性を欠くという事、この2点であろう。

従ってこの事は今後の実験結果にまつ外はない。

以 上

文 献

- (1) ドイツ文献に見られる Volumetrsher Wirkungsgrad とは給気体積 (P_A T_B) を行程体積 V_h で除した価を指し、Liefergrad が日本機械学会便覧の η_v と全一義。
- 又 Oxford Engineering Science Series の The Internal Combustion Engine (代表著者 D. R. PYE) 中

の Volumetric Efficiency は明らかに日本機械学会便覧の充てん効率 η_c を指している。

- (2) 日本機械学会便覧
- (3) 浅沼強 四サイクル機関の吸込効率に関する研究, 日本機械学会誌 第9巻第37号
- (4) G. F. Mucklow Exhaust-Pipe Effects in a Single-Cylinder Four-Stroke Engine
- (5) 長尾不二夫著 内燃機関講義 上巻
- (6) J.C.Livengood, C. F. Taylor Measurent of Gas Temperature in an Engine by the Velocity of Sound Method, SAE Transactions, Volume 66, 1958
- (7) E. Soerensen Developments and Experiences with High Pressure Charged Diesel Engines, CIMAC, 1957
- (8) 筆者 ディーゼル機関のピストン冷却効果に関する研究 (未発表)
- (9) E. T. Vincent Thermal Loading and Wall Temperature as Functions of Performance of Turbocharged Compression-Ignition Engines, SAE Transactions, Volume 67, 1959
- (10) A. Hansen Thermodynamische Rechnungsgrundlagen der Verbrennungskraftmaschinen, Forsh. Heft 344
- (11) Hans List Der Ladungswechsel der Verbrennungskraftmaschine, Band 4, Teil 3
- (12) 熱機関体系 基礎理論 I
- (13) Hans List Der Ladungswechsel der Verbrennungskraftmaschine, Band 4, Teil 2
- (14) E. Drucker Der Liefergrad SchnellaufenderViertakt-Vergaser motoren, ATZ, 1934, Heft 14

(昭和37年10月4日受付)

流れの向きに平行な吹き出し口をもつ平板に沿う 層流境界層流の実験

三 上 房 男

The Experiments on Laminar Boundary Layer along a Flat Plate with an Injection parallel to the Surface

Fusao MIKAMI

Two dimensional free jet under the influence of a plane surface located along the axis of the jet has been studied experimentally, and the flow along a surface with or without jet issuing from a slit mounted stepwise on the surface and directed to the downstream along the surface has been studied experimentally comparing the characters of laminar boundary layer.

1. 結 言

平板面に傾斜した吹き出しがある場合の層流境界層について行った実験⁽¹⁾、および、段つき平板の段から主流に平行な吹き出しがある場合のポテンシャル流の計算⁽²⁾に引き続いて、ここでは同じく主流に平行な吹き出しがある場合、平板の境界層が受ける影響を主として速度分布の測定により実験的に調べた。すなわち、吹き出し口の高さ 3.2mm の段つき平板について、吹き出し速度が主流速度の50%にとった空気-空気の場合の層流境界層の速度分布、圧力分布を測定し、主流速度が0のとき、吹き出し流の拡がり角は2次元フリー・ジェットの場合より大きくなること、吹き出しのある場合の速度分布は、ない場合に比べて境界層の下部ではふくらむが、境界層の上部では逆に痩せること、平板の下段面に対する境界層の見かけの厚さは境界面に段落があるにもかかわらず、この場合殆んど変化しないこと、主流に平行に吹き出すこの方法が境界層制御、あるいはフィルム冷却にきわめて有効であることが判った。

2. 実験装置および測定方法

本実験では、傾斜吹き出しの場合と同じ実験装置および測定装置を使用した⁽¹⁾。ただ、模型の一部が異っているので、それを図-1に示す。吹き出し気流は模型内部を通過して図に示されたように模型のほぼ中央から下流に向かって主流と同じ向きに吹出す。風速分布の測定位置は図-2に示したように、吹き出し口の上流に4、下流に6ヶ所とった。

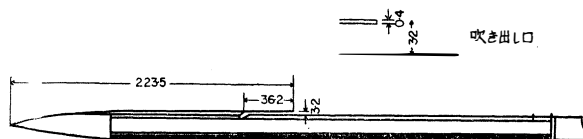


図-1

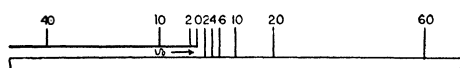


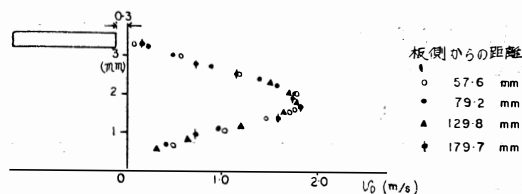
図-2

3. 測定結果およびその考察

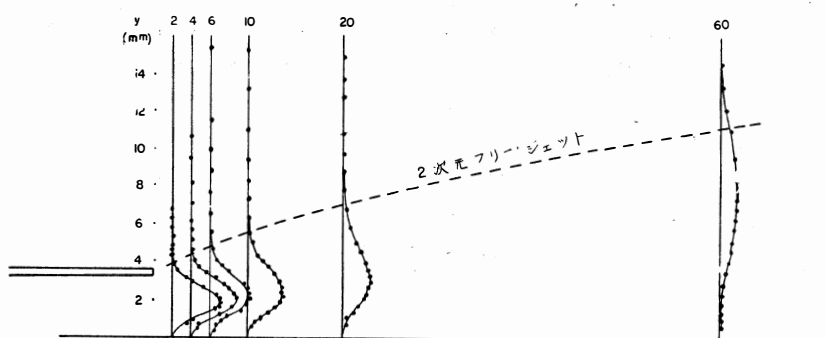
(a) 吹き出し気流

図一三に平板の巾方向にとった吹き出し口における吹き出し口の高さ方向の速度分布を示す。この方向の速度の誤差は最大吹き出し速度の約5%以内にあり、2次元吹き出しと見做すことができる。

図一四に、図一二の各位置で測定した吹き出し気流の速度分布を示す。



図一三



図一四

いま、2次元フリー・ジェットの速度分布は、

$$\eta = \frac{1}{3\nu^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{y}{x^{\frac{2}{3}}}, \quad \xi = 0.8255 \left(\frac{M_0}{\rho \nu^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{3}} \eta$$

$$M_0 = 2\rho \int_0^\infty u^2 dy = \text{const.}$$

とにおいて

$$u = 0.4543 \left(\frac{M_0}{\rho^2 \nu x} \right)^{\frac{1}{3}} \text{sech}^2 \xi.$$

となることが知られている。⁽⁸⁾ 但し、 x , y は夫々平板面に沿って平板に平行に下流に向かって吹き出し口から測った距離、 y は平板面に垂直な方向の距離、 ρ は密度、 ν は動粘性係数、 M_0 は各位置における吹き出し流の全運動量をあらわし、フリー・ジェットの場合には一定値をとる。いまの場合には平板面における摩擦により M_0 は下流に向かって減少するのであるが、その減少割合が小さいのでこれを省略して M_0 を一定と仮定し、かつ、各測定位置における速度の最大値を u_{\max} とおいて整理すれば、

$$y = 3.634 \left(\frac{\nu^{\frac{2}{3}} x^{\frac{2}{3}}}{M_0} \right)^{\frac{1}{3}} \text{sech}^{-1} \sqrt{\frac{u}{u_{\max}}}$$

となる。ここで速度分布の測定結果より運動量 M_0 の平均値を求めて

$$\frac{M_0}{\rho} = 2.18 \times 10^{-3} \text{ [m}^3/\text{s}^2\text{]}$$

を得るから、これによりフリー・ジェットの場合を計算して、その境界を求めると図一四に記入した破線を得る。但し、この境界線 $u/u_{\max} = 0.01$ となる点を結んだものである。

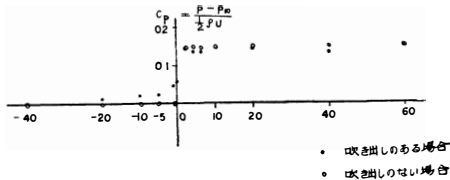
この結果から容易に知られるように、片面に固定壁面があると摩擦により運動量は減少するにも

拘らず、この側にジェットが拡がることができず、反対側の境界の位置は却ってフリー・ジェットの場合よりも高くでる。

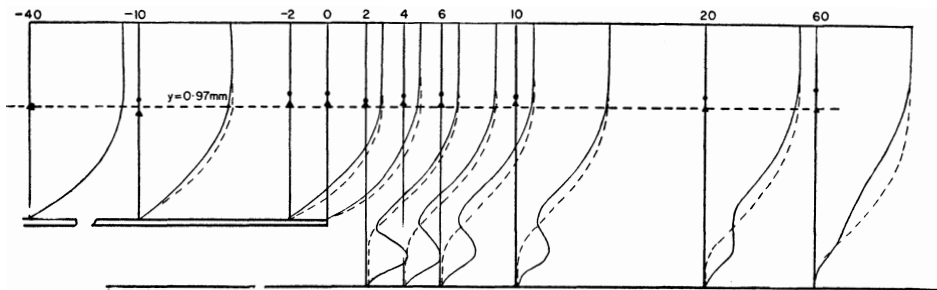
(b) 主流

吹き出しがない場合の段つき平板に沿う層流境界層の速度分布および境界層の厚さは図—6の破線で示したようになり、下段の平板面から見た見かけの境界層厚は平板面に段落があるにも拘らず殆ど一定である。

また、この場合の静圧分布を図—5に示す。ポテンシール流の計算によれば、上段面の縁の附近で急激な圧力降下があり、縁で $-\infty$ となるのであるが、この場合は、傾斜角 90° の吹き出し口の下流側の縁におけると同様に主流が剥離し、このため、圧力の急激な降下は見られなかった。



図—5



図—6

境界層厚

- 吹き出しのある場合
- ▲ 吹き出しのない場合

(c) 吹き出しがある場合の流れ

吹き出し速度 v_0 を主流速度 U の50%にとった場合の境界層内の速度分布として、図—6に実線で示した結果を得た。但し、主流速度 U で作られた Reynolds 数は $Re = 3.3 \times 10^{-4}$ である。

また、圧力分布を図—5に示すが、この場合には吹き出しの影響で上段面の縁に向って圧力上昇があり、境界層内の速度分布も吹き出しがない場合に比較して痩せてくる。そして、この影響は吹き出し口下流にも持続され、そのため、図—6で明らかなように、このような吹き出しがあると吹き出しのない場合に比較して上部が痩せ、下部がふくらんだ速度分布となる。また、境界層の厚さは増加する。

文 献

1. 三上房男 : 吹き出し口をもつ平板に沿う境界層流の実験, 富山大学工学部紀要 第13巻, 第1—2号 pp. 167/172, 1962
2. Mkami, F. : A note on the Conformal Transformation of the Step having a Visor of Finite thickness Bull. Facul Eng. Toyama Univ. vol.11, no. 1-2 pp. 134/136, 1960 および, 三上房男: 空気取り入れ口のまわりの二次元流, 富山大学工学部紀要 第12巻 第1-2号 pp. 147/151, 1961.
3. Pai, S. H. : Fluid Dynamics of Jets, pp. 76/78, 1954 (昭和37年9月28日受付)

翼理論積分方程式について

古 谷 嘉 志

On the Integral Equation of Wing Theory.

Yoshiyuki FURUYA

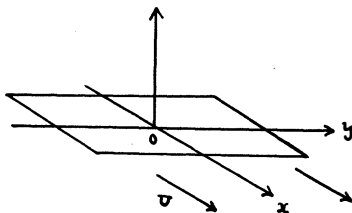
Mathematical theories of wings are treated in this Paper. Author tried to treat them by solving a Dirichlet problem and by considering by means of the finite Hilbert transformation, and special cases are calculated and shown in graphs.

は し が き

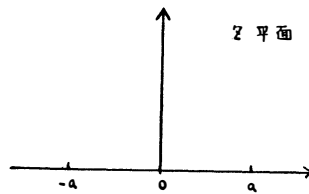
気流中におかれた有限巾の平板のまわりの流れの解析をディリクレ問題を解いて求める方法と翼理論積分方程式を解いて求める方法で示した。又或る特殊な形の平板に関する数値計算を行った。

〔I〕 第一部

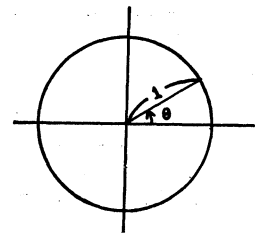
基 礎 理 論



図—1



図—2



図—3

主流 U の流れの中に置かれた翼巾 $2a$ なる薄翼を考える。図—1 のように主流方向を x 軸に流れに垂直に z 軸をとる。 $y-z$ 面を図—2 に示す。Prandtl の揚力線理論によると主翼の軸のまわりには、

$$\Gamma(y) = -\frac{1}{2} a_0 U C \left(\alpha_0 + \frac{W}{U} \right) \quad (1)$$

なる渦分布が生じている。¹⁾ a_0 は定数、ここでは平板の時の理論値 2π を用いる。 α_0 は翼の迎角、 C は翼弦長、 W は翼後方に生じた渦による誘起速度である。速度ポテンシャルを ϕ とすると、

$$\begin{aligned} \Gamma(y) &= \phi(y, +0) - \phi(y, -0) = 2\phi(y) \quad -a \leq y \leq a \\ \phi(y, +0) &= -\phi(y, -0) \end{aligned}$$

が成り立つから(1)は

$$\left. \begin{aligned} 2\phi &= \frac{1}{2} a_0 U C \left(\alpha_0 + \frac{1}{2U} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \quad z = +0 \\ 2\phi &= -\frac{1}{2} a_0 U C \left(\alpha_0 + \frac{1}{2U} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \quad z = -0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

となる。⁽¹⁾

次に図-2 の $y-z$ 平面を

$$y+iz = -\frac{a}{2}(\zeta + \zeta^{-1}) \quad (3)$$

なる変換によって ζ 平面 (図-3) に変換すると $-a \leq y \leq a$ なる翼は, ζ -平面上の単位円に写像される。

$$\zeta = re^{i\theta} \quad (y = a \cos \theta) \quad (3')$$

と置いて(2)を変形すると,

$$\left. \begin{aligned} 2\phi &= -\frac{1}{2}a_0 U_c \left(\alpha_0 + \frac{1}{2aU \sin \theta} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \\ \phi(\theta) &= -\phi(2\pi - \theta) \\ r &= 1, \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

となる。

$(Ca_0)_A$ を $y=0$ における翼弦長と a_0 の積とし,

$$\left. \begin{aligned} f(\theta) &= \frac{(Ca_0)_A}{Ca_0} \sin \theta = f(2\pi - \theta) \\ g(\theta) &= U(Ca_0)_A \alpha_0 \sin \theta = g(2\pi - \theta) \\ l &= (Ca_0)_A / 2a > 0 \quad (0 \leq \theta \leq 2\pi) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

なる量を導入すると(4)は,

$$\left. \begin{aligned} 4f \cdot \phi - l \frac{\partial \phi}{\partial r} &= g \\ \phi(\theta) &= -\phi(2\pi - \theta) \end{aligned} \right\} \quad (4')$$

となる。

ϕ は調和関数であるから,

$$\Delta \phi = 0 \quad (6)$$

が成り立つ。

問題を簡単にするために迎角 α_0 を零とすると問題は,

$$4f \cdot \phi = l \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (4_1'')$$

$$\phi(\theta) = -\phi(2\pi - \theta) \quad (4_2'')$$

$$(r=1)$$

なる境界条件のもとで $\Delta \phi = 0$ を解く問題となる。

ζ 平面上では,

$$\Delta \phi = -\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} = 0$$

$$\therefore \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + 1/r \frac{\partial \phi}{\partial r} + 1/r^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} = 0$$

$\phi = R(r) \Theta(\theta)$ とおくと,

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + r \frac{dR}{dr} = -1/\Theta \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} = n^2 \quad (\text{定数})$$

$$\therefore r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + r \frac{dR}{dr} = n^2 \quad (7a)$$

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + n^2 \Theta = 0 \quad (b)$$

$$(7b) \text{ より } \Theta = A_n \sin n\theta + B_n \cos n\theta \quad (A_n, B_n \text{ は定数})$$

解は 2π なる周期を持つことは明らかだから n は整数なることがわかる。

$$\therefore \Theta = A_n \sin n\theta \quad (n \text{ は整数}) \quad (8)$$

$$(7a) \text{ より } R = r^n \text{ 又は } r^{-n} \quad (n > 0)$$

流れの性質により $r \rightarrow \infty$ で $\phi \rightarrow 0$ であるから,

$$R = r^{-n} \quad (n \text{ は正整数}) \quad (9)$$

となる。

故に解は、

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} A_n r^{-n} \sin n\theta \quad (10)$$

となる。

$$(\partial\phi/\partial r)_{r=1} = \sum_{n=1}^{\infty} -n A_n \sin n\theta$$

$$\therefore A_n = -1/n\pi \int_0^{2\pi} (\partial\phi/\partial r)_{r=1} \sin n\tau d\tau \quad (11)$$

(9)と(10)より

$$\phi = -\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin n\tau \sin n\theta}{n} \frac{\partial\phi}{\partial r} d\tau \quad (r=1) \quad (12)$$

(4'') より

$$\phi = -\frac{4}{\pi l} \int_0^{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin n\tau \sin n\theta}{n} f(\tau) \phi(\tau) d\tau \quad (r=1) \quad (13)$$

なる積分方程式が成り立つ。

例 楕円翼の問題

楕円翼なら $(Ca_0)_A \sin\theta = Ca_0$

$$\therefore f(\theta) = 1$$

故に(13)は、

$$-4/(\pi l) = \lambda \quad (14)$$

とおくと、

$$\phi(\theta) = \lambda \int_0^{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin n\theta \sin n\tau}{n} \phi(\tau) d\tau \quad (13')$$

となる。この式が $\phi(\theta) = 0$ 以外の解をもつためには、

$$\lambda = n/\pi \quad \phi(\theta) = C \sin n\theta \quad (n=1, 2, \dots) \quad (15)$$

でなければならない。これにより (13') の固有値は n/π , 固有関数は $\sin n\theta/\sqrt{\pi}$ となる。

数 値 計 算

ここでは矩形翼に近い翼形に対する解を求める。計算を簡単にするために $f(\theta)$ をフーリエ級数二項で示した最も矩形に近い翼形の問題を取り扱う。

$$f(\theta) = \frac{(Ca_0)_A}{Ca_0} \sin\theta = \frac{C}{C_A} \sin\theta \quad (16)$$

$$f(\theta) = b_0 + b_2 \cos 2\theta \quad \text{とおくと、}$$

$$\frac{C}{C_A} (b_0 + b_2 \cos 2\theta) = \sin\theta$$

$(0, \pi)$ で $C/C_A = 1$ として b_0, b_2 を求めると、

$$b_0 = 2/\pi, \quad b_2 = 4/3\pi \quad \text{となる。}$$

故に

$$f(\theta) = \frac{2}{\pi} - \frac{4}{3\pi} \cos 2\theta \quad (17)$$

(3') (16)と(17)から

$$\frac{C}{C_4} = \frac{3\pi}{2} \frac{\sin \theta}{3 - 2\cos 2\theta} \quad (18)$$

(18)がここでは取り扱う翼形である。これを図-4に示す。

次にポテンシャル ϕ をフーリエ級数四項で表わすと(4)を考えに入れることにより、

$$\phi = C_1 \sin \theta + C_2 \sin 2\theta + C_3 \sin 3\theta + C_4 \sin 4\theta \quad (19)$$

と表わせる。(19), (17)を(13)に代入し、係数を比較することにより、

$$\begin{aligned} 2\left(\frac{2}{\pi} - \frac{1}{\pi\lambda}\right)C_1 - \frac{4}{3\pi}C_3 &= 0 \\ 2\left(\frac{2}{\pi} - \frac{1}{\pi\lambda}\right)C_2 - \frac{4}{3\pi}C_3 &= 0 \\ -\frac{4}{3\pi}C_1 + 2\left(\frac{2}{\pi} - \frac{3}{\pi\lambda}\right)C_3 &= 0 \\ -\frac{4}{3\pi}C_2 + 2\left(\frac{2}{\pi} - \frac{4}{\pi\lambda}\right)C_4 &= 0 \end{aligned} \quad (20)$$

を得る。次にこの式から ϕ が零でない解であるために必要な λ 、即固有値を求める。(19)の第三項以上を省略すると λ は、

$$\begin{vmatrix} 2\left(\frac{2}{\pi} - \frac{1}{\pi\lambda}\right) & 0 \\ 0 & 2\left(\frac{2}{\pi} - \frac{1}{\pi\lambda}\right) \end{vmatrix} = 0$$

を解いて $\lambda=1$ 又は $1/2$ と得られる。次に第四項のみを略すと、

$$\begin{vmatrix} 2\left(\frac{2}{\pi} - \frac{1}{\pi\lambda}\right)C_1 & 0 & -\frac{4}{3\pi} \\ 0 & 2\left(\frac{2}{\pi} - \frac{1}{\pi\lambda}\right) & -\frac{4}{3\pi} \\ -\frac{4}{3\pi} & 0 & 2\left(\frac{2}{\pi} - \frac{3}{\pi\lambda}\right) \end{vmatrix} = 0$$

即
$$8\left(\frac{2}{\pi} - \frac{2}{\pi\lambda}\right)\left(\frac{32}{9\pi^2} - \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{\lambda} + \frac{3}{\pi^2}\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2\right) = 0$$

を解いて $\lambda=1$ を得る。同様にして四項迄全部とると、

$$16\left(\frac{2}{\pi} - \frac{2}{\pi} \frac{1}{\lambda}\right)\left(\frac{2}{\pi} - \frac{4}{\pi} \frac{1}{\lambda}\right)\left\{\frac{32}{9\pi^2} - \frac{8}{\pi^2}\left(\frac{1}{\lambda}\right) + \frac{3}{\pi^2}\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2\right\} = 0$$

を解いて $\lambda=1$ 又は 2 を得る。

以上のことにより $\lambda=1$ が固有値であることは明らかである。よって $\lambda=1$ の場合について ϕ を求める。

$\lambda=1$ を(20)に代入すると、

$$\left. \begin{aligned} \frac{2}{\pi}C_1 - \frac{4}{3\pi}C_3 &= 0 \\ \frac{2}{\pi}C_2 - \frac{4}{3\pi}C_3 &= 0 \\ -\frac{4}{3\pi}C_1 - \frac{2}{\pi}C_3 &= 0 \\ -\frac{4}{3\pi}C_2 - \frac{4}{\pi}C_4 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

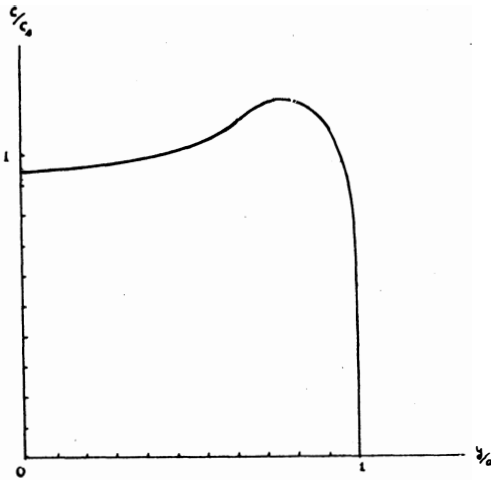
を得る。これより $C_2=C_1$, $C_3=\frac{3}{2}C_1$, $C_4=-\frac{1}{3}C_1$, を得る。

故に (19), (4') より

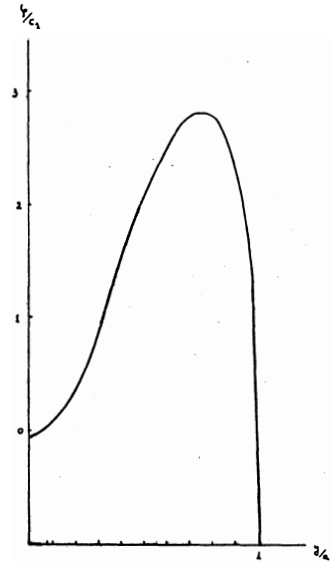
$$\left. \begin{aligned} \phi &= C_1 \left\{ \sin\theta + \sin 2\theta + \frac{3}{2} \sin 3\theta - \frac{1}{3} \sin 4\theta \right\} \\ y &= a \cos\theta \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

を得る。

即ち(14)より $4/\pi l = 1$ $l = \frac{4}{\pi}$ 即ち半翼巾 $a = -\frac{2\pi^2}{8} C_4$ なる図—4のごとき翼のポテンシャル分布は(22)によって与えられる。これを図—5に示す。



図—4



図—5

結 語

この論文では迎角が零の場合を取り扱ったがこれが零でないと積分方程式(13)は第二種の Fredholm 型積分方程式となるので取扱いがむずかしくなる。又固有値の求め方はこのような近似法の近似度を順次高くすることによりすべての値を知ることができると思うがこの研究は次回にまわすことにする。

〔Ⅱ〕 第 二 部

基 礎 方 程 式

第Ⅰ部(1)式

$$\Gamma(y) = -\frac{1}{2} a_0 U C(y) \left(\alpha_0 + \frac{W}{U} \right) \quad (1)$$

を変形する。翼後方の渦面によって翼面上に誘導される速度の垂直成分は,

$$W = \frac{1}{4\pi} \int_{-a}^a \frac{\Gamma'(\xi)}{\xi - y} d\xi \quad (2)$$

(積分は Cauchy の主値をとるものとする)。

と表わせるから(2)と(1)に代入し、

$$a_0 UC(y)/8U = B(y) \quad 4U\alpha_0(y) = f(y)$$

とおくと、

$$\frac{\Gamma(t)}{B(t)} + \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a \frac{\Gamma'(\xi)}{t-\xi} d\xi = f(t) \quad (3)$$

(1), (4) 得られる。ここでは矩形翼に近い翼形に関する(3)の解法を試みる。

基礎理論 (1)

$$\frac{1}{\pi i} \int_a^b \frac{\phi(t)}{t-\xi} dt = f(\xi) \quad (4)$$

を $\phi(\xi)$ について解く問題を考える。これは実積分で積分は主値をとるものとする。

$$\phi(\xi) = \frac{1}{2\pi i} \int_a^b \frac{\phi(z)}{z-\xi} dz \quad (5)$$

とおく。図-6のごとく複素平面をと

り ξ を上側から実軸上の一点

t ($a \leq t \leq b$) に近づけた時の (5) の様子

をくらべる。 t を中心にして ξ を中に

含むような半径 ε の半円 C_ε を図-7

のようにかく。(5)の積分を次のごとく表わす。

$$\phi(\xi) = \frac{1}{2\pi i} \left[\int_a^{t-\varepsilon} \frac{\phi(z)}{z-\xi} dz + \int_{t+\varepsilon}^b \frac{\phi(z)}{z-\xi} dz + \int_{t-\varepsilon}^{t+\varepsilon} \frac{\phi(z)}{z-\xi} dz \right] \quad (6)$$

次に(5)即(6)の $\xi \rightarrow t$, 即 $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限を計算する。まづ(6)の [] 内第三項を計算する。図-7に

おいて $\phi(z)/z-\xi$ を $(t-\varepsilon) \rightarrow (t+\varepsilon) \rightarrow C_\varepsilon$ の経路で積分する。Causchy の積分表示によって

$$\int_{t-\varepsilon}^{t+\varepsilon} \frac{\phi(z)}{z-\xi} dz + \int_{C_\varepsilon} \frac{\phi(z)}{z-\xi} dz = 2\pi i \phi(t) \quad (7)$$

(7)の左辺第二項の計算を行うと

$$\xi \rightarrow t \quad \int_{C_\varepsilon} \frac{\phi(z)}{z-\xi} dz \rightarrow \int_{C_\varepsilon} \frac{\phi(z)}{z-\xi} dz = \int_{C_\varepsilon} \frac{\phi(z)-\phi(t)}{z-t} dz + \phi(t) \int_{C_\varepsilon} \frac{dz}{z-t}$$

ϕ が Lipschitz の条件を満足すると $\varepsilon \rightarrow 0$ ($t \rightarrow \xi$) で第一項は零となり第二項は $\pi i \phi(t)$ となることにより(7)は

$\varepsilon \rightarrow 0$ ($\xi \rightarrow t$) で

$$\int_{t-\varepsilon}^{t+\varepsilon} \frac{\phi(z)}{z-\xi} dz = \pi i \phi(t) \quad (8)$$

となる。(6)で $\varepsilon \rightarrow 0$ ($\xi \rightarrow t$) として(8)を代人すると

$$\phi^+(t) = \frac{1}{2} \phi(t) + \frac{1}{2\pi i} \int_a^b \frac{\phi(z)}{z-t} dz \quad (9)$$

が成り立つ。ここに $\phi^+(t)$ は ξ を複素平面上半面から実軸上の値 t に近づけた値である。

同様にして下半面から近づけた値として

$$\phi^-(t) = -\frac{1}{2} \phi(t) + \frac{1}{2\pi i} \int_a^b \frac{\phi(z)}{z-t} dz \quad (10)$$

が得られる。

(4), (9)と(10)より

$$\phi^+(t) + \phi^-(t) = f(t) \quad (11)$$

$$\phi^+(t) - \phi^-(t) = \phi(t) \quad (12)$$

が成立する。

$$\begin{aligned} & (\sqrt{(t-a)(t-b)})^+ = -(\sqrt{(t-a)(t-b)})^- \\ & \text{なることを用いると(11)は} \\ & [\sqrt{(t-a)(t-b)}\phi(t)]^+ - [\sqrt{(t-a)(t-b)}\phi(t)]^- = f(t)\sqrt{(t-a)(t-b)} \end{aligned} \quad (13)$$

(5), (12)を考慮することにより

$$\begin{aligned} \sqrt{(z-a)(z-b)} \phi(z) &= \frac{1}{2\pi i} \int_a^b \frac{\sqrt{(\xi-a)(\xi-b)}}{\xi-z} d\xi \\ \therefore \phi(z) &= \frac{1}{2\pi i} \int_a^b \frac{\sqrt{(\xi-a)(\xi-b)}}{\sqrt{(z-a)(z-b)}} \frac{f(\xi)}{\xi-z} d\xi \end{aligned} \quad (14)$$

これを(12)に代入すれば

$$\phi(t) = \frac{1}{\pi i} \int_a^b \frac{\sqrt{(\xi-a)(\xi-b)}}{\sqrt{(t-a)(t-b)}} \frac{f(\xi)}{\xi-t} d\xi \quad (15)$$

基 礎 理 論 (2)

(3)を変形する。

$$\frac{1}{\pi} \int_{-a}^a \frac{\Gamma(\xi)}{t-\xi} d\xi = f(t) - \frac{\Gamma(t)}{B(t)} \quad (3')$$

(15)を用いてこれを Γ' について解くと

$$\begin{aligned} \Gamma'(t) &= \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a \frac{\sqrt{a^2-\xi^2}}{\sqrt{a^2-t^2}} \frac{\Gamma(\xi)}{t-\xi} d\xi - \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a \frac{\sqrt{a^2-\xi^2}}{\sqrt{a^2-t^2}} \frac{f(\xi)}{t-\xi} d\xi \\ &\quad + C/\sqrt{a^2-t^2} \end{aligned} \quad (15)$$

翼を左右対称とすると $\Gamma(t)$ は偶関数となり $\Gamma'(t) = -\Gamma'(-t)$ $\therefore \Gamma'(0) = 0$ 故に $C = 0$ となる。又問題を簡単にするために翼の迎角を零とすると $f(t) = 0$ となり(16)は、

$$\Gamma'(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a \frac{\sqrt{a^2-\xi^2}}{\sqrt{a^2-t^2}} \frac{\Gamma(\xi)}{B(\xi)} \frac{d\xi}{t-\xi} \quad (17)$$

となる。

(17)の両辺に $B(t)$ をかけて変形する。

$$\begin{aligned} B(t)\Gamma'(t) &= B(t)/\pi \sqrt{a^2-t^2} \int_{-a}^a \sqrt{a^2-\xi^2}/B(\xi)(t-\xi) \Gamma(\xi) d\xi \\ &= 1/\pi \int_{-a}^a \Gamma(\xi)/t-\xi d\xi - 1/\pi \int_{-a}^a \Gamma(\xi)/t-\xi d\xi \\ &\quad + \frac{B(t)}{\pi \sqrt{a^2-t^2}} \int_{-a}^a \frac{\sqrt{a^2-\xi^2}}{t-\xi} \frac{\Gamma(\xi)}{B(\xi)} d\xi \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a \Gamma(\xi)/t-\xi d\xi + 1/\pi \int_{-a}^a B(t)/(t-\xi)\sqrt{a^2-t^2} \\ &\quad \times [\sqrt{a^2-\xi^2}/B(\xi) - \sqrt{a^2-t^2}/B(t)] \Gamma(\xi) d\xi \\ \therefore B(t)\Gamma'(t) &= \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a \frac{\Gamma(\xi)}{t-\xi} d\xi + g(t) \end{aligned} \quad (18)$$

$$g(t) = \frac{1}{\pi} \frac{B(t)}{\sqrt{a^2-t^2}} \int_{-a}^a \Gamma(\xi) \frac{R(\xi, t)}{t-\xi} d\xi \quad (19)$$

$$R(\xi, t) = \frac{\sqrt{a^2 - \xi^2}}{B(\xi)} - \frac{\sqrt{a^2 - t^2}}{B(t)} \quad (20)$$

(18)を微分して,

$$\frac{d}{dt} [B(t)\Gamma'(t)] = \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a \frac{\Gamma'(\xi)}{t-\xi} d\xi + \frac{dg(t)}{dt}$$

(3') を代入して,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [B(t)\Gamma'(t)] &= -\frac{\Gamma(t)}{B(t)} + \frac{dg(t)}{dt} \\ \therefore B(t) [B(t)\Gamma'(t)]' + \Gamma(t) &= B(t) \frac{dg(t)}{dt} \end{aligned} \quad (21)$$

異型を $B(t) = \sqrt{a^2 - t^2} \frac{a^2 + \mu t^2}{a^2 + \nu t^2}$ とすると

$$\begin{aligned} \frac{R(\xi, t)}{t-\xi} &= \frac{(\nu-\mu)(t+\xi)}{a^2(1+\mu t^2/a^2)(1+\mu \xi^2/a^2)} \\ \therefore \int_{-a}^a \frac{R(\xi, t)}{t-\xi} d\xi &= \frac{a^2(\nu-\mu)}{a^2 + \mu t^2} \int_{-a}^a \frac{t+\xi}{a^2 + \mu \xi^2} d\xi \\ \therefore g(t) &= -\frac{a^2}{\pi} \frac{\nu-\mu}{a^2 + \nu t^2} \int_{-a}^a \frac{t-\xi}{a^2 + \mu \xi^2} \Gamma(\xi) d\xi \end{aligned}$$

これを t で微分して

$$\frac{dg(t)}{dt} = \frac{a^2(\nu-\mu)}{\pi} \int_{-a}^a \frac{a^2 + 2\nu \xi t - \nu t^2}{(a^2 + \nu t^2)^2} \frac{\Gamma(\xi)}{a^2 + \mu \xi^2} d\xi \quad (22)$$

次に

$$\Gamma(t) = a_0 + a_1 t^2 + a_2 t^4 + a_3 t^6 + a_4 t^8 \quad (23)$$

において

$$B(t) [B(t)\Gamma'(t)] + \Gamma(t) = B(t) \frac{dg(t)}{dt} \quad (21)$$

を解くことを考える。

$B(t)/a = \sqrt{1 - (t/a)^2} \frac{1 + \mu(t/a)^2}{1 + \nu(t/a)^2}$ を展開する。

$$\sqrt{1 - (t/a)^2} = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{t}{a} \right)^2 - \frac{1}{2!2^2} \left(\frac{t}{a} \right)^4 - \frac{3}{2^3 \cdot 3!} \left(\frac{t}{a} \right)^6 - \frac{5 \cdot 3 \cdot 1}{2^4 \cdot 4!} \left(\frac{t}{a} \right)^8 + \dots$$

$$\frac{1 + \mu(t/a)^2}{1 + \nu(t/a)^2} = 1 - (\nu - \mu) \left(\frac{t}{a} \right)^2 + \nu(\nu - \mu) \left(\frac{t}{a} \right)^4 - \nu^2(\nu - \mu) \left(\frac{t}{a} \right)^6$$

$$+ \nu^3(\nu - \mu) \left(\frac{t}{a} \right)^8 + \dots$$

$$\begin{aligned} \therefore B(t)/a &= 1 - \left[\frac{1}{2} + (\nu - \mu) \right] \left(\frac{t}{a} \right)^2 \\ &\quad + \left[-\frac{1}{8} + \frac{1}{2}(\nu - \mu) + \nu(\nu - \mu) \right] \left(\frac{t}{a} \right)^4 \\ &\quad + \left[-\frac{1}{16} + \frac{1}{8}(\nu - \mu) - \frac{1}{2}\nu(\nu - \mu) - \nu^2(\nu - \mu) \right] \left(\frac{t}{a} \right)^6 \\ &\quad + \left[-\frac{5}{128} + \frac{\nu - \mu}{16} - \frac{1}{8}\nu(\nu - \mu) + \frac{1}{2}\nu^2(\nu - \mu) + \nu^3(\nu - \mu) \right] \left(\frac{t}{a} \right)^8 \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (24)$$

同様に(23)を(22)に代入して $dg(t)/dt$ を展開する。

$$\begin{aligned} dg(t)/dt &= (\nu - \mu)/\pi(a^2 + \nu t^2)^2 \int_{-a}^a \{ (a^2 - \nu t^2) + 2\nu t\xi \} \\ &\quad \times \{ 1 - \mu(\xi/a)^2 + \mu^2(\xi/a)^4 - \mu^3(\xi/a)^6 + \mu^4(\xi/a)^8 + \dots \} \end{aligned}$$

$$\times (a_0 + a_1 \xi^2 + a_2 \xi^4 + a_3 \xi^6 + a_4 \xi^8) d\xi$$

以下問題を簡略化するために $a=1$ とおく。

上の計算を続けると、

$$\begin{aligned} dg(t)/dt &= 2(\nu - \mu)(1 - \nu t^2)/\pi(1 + \nu t^2) \\ &\times \left[a_0 - \frac{1}{3}(a_0\mu - a_1) + \frac{1}{5}(a_0\mu^2 - a_1\mu + a_2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{7}(a_0\mu^3 - a_1\mu^2 + a_2\mu - a_3) + \frac{1}{9}(a_0\mu^4 - a_1\mu^3 + a_2\mu^2 - a_3\mu + a_4) \right] \\ dg(t)/dt &= F(1 - 2\nu t^2 + 2\nu^2 t^4 - 2\nu^3 t^6 + 2\nu^4 t^8 + \dots) \\ F &= \frac{2(\nu - \mu)}{\pi} \left[a_0 - \frac{1}{3}(a_0\mu - a_1) + \frac{1}{5}(a_0\mu^2 - a_1\mu + a_2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{7}(a_0\mu^3 - a_1\mu^2 + a_2\mu - a_3) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{9}(a_0\mu^4 - a_1\mu^3 + a_2\mu^2 - a_3\mu + a_4) \right] \\ &= \frac{2(\nu - \mu)}{\pi} \left[a_0 \left(1 - \frac{1}{3}\mu + \frac{1}{5}\mu^2 + \frac{1}{7}\mu^3 + \frac{1}{9}\mu^4 \right) \right. \\ &\quad \left. + a_1 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{5}\mu + \frac{1}{7}\mu^2 + \frac{1}{9}\mu^3 \right) + a_2 \left(-\frac{1}{5} - \frac{1}{7}\mu + \frac{1}{9}\mu^2 \right) \right. \\ &\quad \left. + a_3 \left(\frac{1}{7} - \frac{1}{9}\mu \right) + \frac{1}{9}a_4 + \dots \right] \end{aligned} \quad (25)$$

$a=1$ とすると(24)は

$$B(t) = 1 + At^2 + Bt^4 + Ct^6 + Dt^8$$

$$\left. \begin{aligned} A &= -\frac{1}{2} - (\nu - \mu), \quad B = -\frac{1}{8} + \frac{1}{2}(\nu - \mu) + \nu(\nu - \mu) \\ C &= -\frac{1}{16} + \frac{1}{8}(\nu - \mu) - \frac{1}{2}\nu(\nu - \mu) - \nu^2(\nu - \mu) \\ D &= -\frac{5}{188} + \frac{\nu - \mu}{16} - \frac{1}{8}\nu(\nu - \mu) + \frac{1}{2}\nu^2(\nu - \mu) + \nu^3(\nu - \mu) \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

(23)より

$$\Gamma'(t) = 2a_1t + 4a_2t^3 + 6a_3t^5 + 8a_4t^7 + 9a_5t^9 \quad (27)$$

(27)と(26)をかけて

$$\begin{aligned} B(t)\Gamma'(t) &= 2a_1t + (2a_1A + 4a_2)t^3 + (2a_1B + 4a_2A + 6a_3)t^5 \\ &\quad + (2a_1C + 2a_2B + 6a_3A + 8a_4)t^7 \\ &\quad + (2a_1D + 4a_2C + 6a_3B + 8a_4A + 9a_5)t^9 + \dots \end{aligned} \quad (28)$$

(28)より

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [B(t)\Gamma'(t)] &= 2a_1 + 3(2a_1A + 4a_2)t^2 + 5(a_1B + 4a_2A + 6a_3)t^4 \\ &\quad + 7(2a_1C + 2a_2B + 6a_3A + 8a_4)t^6 \\ &\quad + 9(2a_1D + 4a_2C + 6a_3B + 8a_4A + 9a_5)t^8 + \dots \end{aligned} \quad (29)$$

(26)と(29)をかけて

$$\begin{aligned} B(t) \frac{d}{dt} [B(t)\Gamma'(t)] &= 2a_1 + (8a_1A + 12a_2)t^2 \\ &\quad + (6a_1A^2 + 22a_2A + 12a_1B + 30a_3)t^4 \\ &\quad + (20a_2A^2 + 16a_1AB + 72a_3A + 26a_2B + 16a_1C + 56a_4)t^6 \\ &\quad + (20a_1D + 48a_2C + 20a_1AC + 84a_3B \end{aligned}$$

$$+34a_2AB+128a_4\dot{A}+42a_3\dot{A}^2+10a_1B^2+81a_4)t^6+\dots \quad (30)$$

(25)に(26)をかけると,

$$B(t) \frac{dg(t)}{dt} = F[1+(A-2\nu)t^2+(B-2\nu A+2\nu^2)t^4 \\ + (C-2\nu B+2\nu^2 A-2\nu^3)t^6+(D-2\nu C+2\nu^2 B-2\nu^3 A+2\nu^4)t^8+\dots] \quad (31)$$

(30)に(31)を加えて

$$B(t) \frac{d}{dt} [B(t)\Gamma'(t)] + \Gamma(t) = (2a_1+a_0) + (a_1+8a_1A+12a_2)t^2 \\ + (a_2+6a_1A^2+22a_2A+12a_1B+30a_3)t^4 \\ + (a_3+20a_2A^2+16a_1AB+72a_3A+26a_2B+16a_1C+56a_4)t^6 \\ + (a_4+20a_1D+48a_2C+20a_1AC+84a_3B+34a_2AB \\ + 128a_4A+42a_3A^2+10a_1B^2+81a_4)t^8+\dots \quad (32)$$

(21)によって(31)と(32)を等しいとおいて名係数 $a_1, a_2, a_3, a_4, \dots$ を決定する。

即ち

$$\begin{aligned} 2a_1+a_0 &= F \\ (1+8A)a_1+12a_2 &= (A-2\nu)F \\ (6A^2+12B)a_1+(1+22A)a_2+30a_3 &= F(B-2\nu A+2\nu^2) \\ (16AB+16C)a_1+(26B+20A^2)a_2+(1+72A)a_3+56a_4 &= F(C-2\nu B+2\nu^2) \\ (20AC+10B^2+20D)a_1+(48C+34AB)a_2+(84B+42A^2)a_3+ \\ (128A+81+1)a_4 &= F(D-2\nu C+2\nu^2 B-2\nu^3 A+2\nu^4) \end{aligned} \quad (33)$$

なる連立方程式を解いて a_1, a_2, a_3, a_4 を決定することができる。

数 値 計 算

前出の如く翼型を $B(t) = \sqrt{a^2-t^2} \{a^2+\mu t^2/a^2+\nu t^2\}$ としたが、ここで $\mu=6.9, \nu=0$ とおく
とほぼ矩形の翼型ができる。これを図-8に示す。ここではこの翼型に関する数値計算を行う。

(25)に上の数値を代入すると,

$$F = -0.4762a_0 - 0.1088a_1 - 0.9251a_2 \\ - 0.0246a_3 - 0.0637a_4$$

又(26)に代入してA, B, C, D, を求めると,

$$A=0.4 \quad B=-0.575 \quad C=-1.1875 \quad D=-0.0954$$

が得られる。

これらの数値を(33)に代入すると a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 に関する次の連立方程式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} 2.4762a_1+0.9251a_2+0.0246a_3+0.1111a_4 &= -1.4762a_0 \\ 3.4a_1+12a_2 &= 0.4a_0 \\ -4.79a_1+9.8a_2+30a_3 &= -0.575a_0 \\ -53.4890a_1-11.75a_2+29.8a_3+56a_4 &= -1.1875a_0 \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

これを解くと,

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= -0.6251a_0, & a_2 &= 0.04046a_0 \\ a_3 &= -0.12499a_0, & a_4 &= -0.04663a_0 \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

が得られる。

又(23)から $a_0 = \Gamma(0)$ であることがわかる。

(35)と $a_0 = \Gamma(0)$ を (23)に代入すると,

$$\frac{\Gamma(t)}{\Gamma(0)} = 1 - 0.6251t^2 + 0.0405t^4 - 0.1250t^6 - 0.0466t^8 \quad (36)$$

なる $\Gamma(t)$ の分布が得られる。この数値計算の結果を図-9に示す。

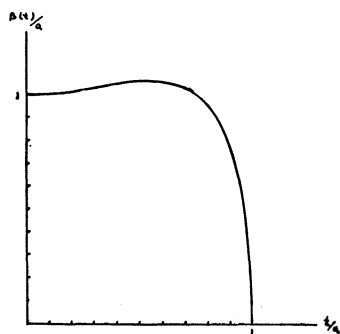


図-9

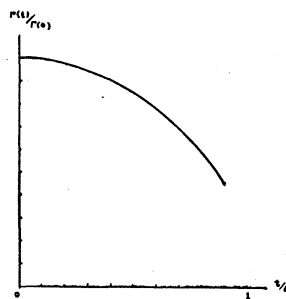


図-8

結 語

ここでは $\Gamma(t)$ を級数に展開して未定係数決定法で $\Gamma(t)$ を求めたがこの方法は翼型が特殊なもの以外は求めにくい。又翼端に近づく程誤差が大きくなる欠点がある。(翼の中心附近ではこの計算法で小数四位迄正確である。)

次回には別の解法で更に一般の $B(t)$ について適用される解法を考えるつもりである。

参 考 文 献

- (1) 近藤次郎 積分方程式とその応用 (コロナ)
- (2) スミルノフ, 高等数学教程⑧ (共立)
- (3) スミルノフ, 高等数学教程⑥ (共立)
- (4) 近藤次郎, 積分方程式 (培風館)

(昭和37年10月31日受付)

電子計算機のプログラミングに関する研究 I

—Jacobi method による Hermit マトリックスの固有値, 固有ベクトルを求めるプログラミング—

永 原 茂

沢 井 喜 作

Study on Programming in the Electronic Computer I

—Program of Solving all the Eigen-values and Eigen-vectors in Hermit's Matrix by Jacobi's Method—

Sigeru NAGAHARA

Kisaku SAWAI

We obtained the program which calculates all eigen-values and all eigen-vectors of Hermit matrix by Jacobi's method and is used in the electronic computer of Facomb 202. We use the program at the Institute of Solid State Physics, Tokyo Univeisity.

最近科学研究に於いて電子計算機を利用して莫大な計算をやらせる事が必然的になって来た。私達は分子科学の研究に於いて幾多な複雑な計算をすることが起って来た。それで最も基本的な問題の一つとしてエルミット型のマトリックスのすべての固有値, 固有ベクトルを出す計算のプログラムを作る事とした。方法は Jacobi の方法を用いた。この方法は電子計算機にかけるのに最もよく適した方法であると思われる。

Jacobi 法

一般に n 行 n 列の行列 A の固有値 (および固有ベクトル) を求める。

即ち $Ax = \lambda x$

を満足するスカラー量 λ と列ベクトル x を定めるのである。 E を n 元の単位行列とすると, λ は n 次方程式

$$|A - \lambda E| = 0$$

の解でもある。これを解く方法に色々があるが代表的なものに大別して二通りあり, 一つは power method による反復により固有値や固有ベクトルを求める方法, 他の一つは λ についての n 次方程式を普通の λ の Π の形に表わしてからこの代数方程式を改めて解く方法である。

更にその各々を分類すると,

- | | | |
|-------|---|-------------------|
| 反 復 法 | { | 1. power method |
| | | 2. regula falsi 法 |
| | | 3. Jacobi 法 |
| 代数的方法 | { | 1. Framie 法 |
| | | 2. 展開法 |
| | | 3. Lanczos 法 |

ここではすべての固有値と固有ベクトルを同時に求めるのに最も適している Jacobi 法によった。Jacobi 法とは回転法ともいわれ、エルミット行列のすべての固有値と固有ベクトルを同時に求める方法である。

与えられた行列 A の 0 でない非対角線要素の 1 つを a_{ij} とする。

ϑ を $\tan 2\vartheta = (2a_{ij}) / (a_{ii} - a_{jj})$

と定め、 A をつぎのように $A^{(1)}$ に変換する。

$$A^{(1)} = B^{(1)-1} A B^{(1)}$$

ここに $B^{(1)}$ は

$$b_{ii} = \cos \vartheta \quad b_{ij} = \sin \vartheta$$

$$b_{ji} = -\sin \vartheta \quad b_{jj} = \cos \vartheta$$

その他は 0 の行列で、この変換は $x_i - x_j$ 平面における θ の回転に相当する。

この操作を 0 でない非対角線要素について反復すると、対角線要素が n 個の固有値に収束し、積 $B^{(1)} B^{(2)} \cdots$ の各列が対応する固有ベクトルに収束することが証明される。

以下に実際の流れ図、formulations, program を示す。

$\sin \vartheta, \cos \vartheta$ の formulation

$$(a_{jj} - a_{ii}) / 2a_{ij} = p$$

$$\cos 2\vartheta = |p| / \sqrt{1 + p^2}$$

$$\cos \vartheta = \sqrt{\frac{1}{2}(1 + \cos 2\vartheta)}$$

$$\sin \vartheta = (\cos 2\vartheta) / 2p \times \cos \vartheta$$

$b_{k,i}, b_{k,j}$ の formulation :

$$b'_{k,j} = b_{k,j} \cos \vartheta + b_{k,i} \sin \vartheta$$

$$b'_{k,i} = b_{k,i} \cos \vartheta - b_{k,j} \sin \vartheta$$

$a_{ki}, a_{k'j}$ の formulation :

$$a'_{km} = a_{lm} \quad \text{for } l \neq j, i \quad m \neq j, i$$

$$a_{k,i} = a_{ki} \cos \vartheta - a_{k,j} \sin \vartheta$$

$$a_{k',j} = a_{k',j} \cos \vartheta + a_{k',i} \sin \vartheta$$

$$\text{for } k, k' \neq j, i$$

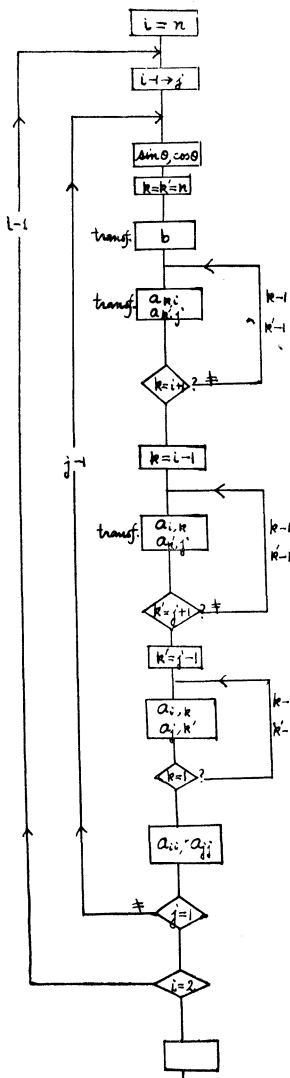
$$a'_{ji} = 0$$

a_{ii}, a_{jj} の formulation :

$$a'_{ii} = a_{ii} \sin^2 \vartheta + 2a_{ij} \sin \vartheta \cos \vartheta + a_{jj} \cos^2 \vartheta$$

$$a'_{jj} = (a_{ii} + a_{jj}) - a'_{ii}$$

Formulations



Flow Diagram

Program.

```

(r 1;
(   d,      .   n+n!)
(   a,      .  n1+n1!)
(   b,      .  n1+n1+n1+n1+n+n!)
(   w,              2!)
(   w1,           2!)
(   w2,           2!)
(   w3,           2!)
(   w4,           2!)
(   g,           2!)
(   u,           2!)
(   v,           2!)
?(   c, #0.707106811865) 1)

```

初期条件

(p,

印刷サブルーチン

(09=r4-4)

(s; 0mn. 2)

0mn. 2)

0mn. 8)

kn. s+16)

0mn. 4)

jl. s+16)

(08, 0mn. 56)

0mn. 57)

0mn. 48)

0mn. 42)

0mn. 33)

0mn. 53)

0mn. 60)

0mn. 44)

0mn. 35)

0mn. 45)

+ 2048)

+ 10)

+ 100)

0mn. 34)

yn. 08)

0mn. 39)

bk. 2048)

slmn. 12)

km. r+77)

slm. 12)

t.	09)
an.	07)
kn.	s+16)
r.	06)
t.	09+2)
r.	09)
an.	09+2)
kn.	s+5)
r.	09+2)
v.	05)
yl.)
zk.	s-7)
r.	09)
d.	09+2)
jl.	s+9)
t.	09)
an.	07)
k.	s+5)
r.	09)
v.	05)
yl.)
znk.	s-6)
r.	09)
tn.	s+1)
sln.)
klm.	r+29)
amn.	08+10)
tn.	s+1)
cmn.)
tlm.	09)
xk.	s+12)
jmn.)
rm.	08+11)
jl.	s+3)
vm.	05)
slm.	28)
znk.	s-2)
tlm.	09+2)
rm.	08+11)
slmn.	1)
dln.	09+2)
am.	r7)

bk.)
alm.	09)
klm.	s+2)
jl.	s+6)
blk.	1)
pmn.	r6)
rm.	08+11)
dm.	08+12)
am.	r7)
blnk.	2048)
xk.	s+10)
jmni.)
jl.	s+7)
vm.	08+11)
am.	r+20)
tmn.	s+2)
ulmn.	09)
jmn.)
rlm.	09)
znk.	s-6)
bk.)
zmnk.	s+3)
0mn.	40)
jl.	s+4)
0mn.	34)
xk.	s+1)
bnk.)
rm.	r6)
qlnk.)
bk.	2)
xi.	s+11)
bni.	9)
amn.	08+12)
kn.	s+2)
zi.	s-2)
am.	08+12)
jmni.	08+9)
vm.	05)
slm.	28)
znk.	s-8)
0mn.	4)
bi,)

jli. 1)
 ?(07, +6710886)+6715389)
 (06, g.)+2049)
 (05, i.)+2052)

[05~09]

(q, xi. s+14)

4 列印刷のサブルーチン

bnj.)

jl. s+6)

rj.)

ji. p+3)

bk. 10)

bi.)

zni. s+5)

bi. 3)

0mn. 2)

0mn. 2)

0mn. 8)

xi. s-6)

zlj. s-10)

jl.)

(m, bk. p33)

初期条件

xk. p34)

bk.)

xk. p41)

bk. n+n-2)

xk, c1)

xk. p31)

blnk. 2)

xk. p37)

xk. c2)

b. n1+n1-2)

xi. p40)

xi. c3)

xi. p5)

xi. p6)

blni. n+n-4)

xi. p26)

(p5, bi.)

xi. p20)

(p6, bj.)

xj. p21)

(c3, bk.)

$\sin\theta$, $\cos\theta$ の calculation

	rk.	a)
	t.	w4)
	km.	p36)
(c2,	bj.)
	rj.	d)
(c1,	bj.)
	anj.	d)
	km.	p7)
	dk.	a)
	sn.	2048+1)
	t.	w)
	yn.)
	t.	w1)
	r.	w)
	v.	w)
	a.	c+2)
	y.)
	t.	w2)
	r.	w1)
	d.	w2)
	t.	w1)
	a.	c+2)
	sn.	2048+1)
	y.)
	t.	u)
	v.	w)
	s.	2048+1)
	t.	w2)
	r.	w1)
	d.	w2)
	jl.	s+3)
(p7,	r.	c)
	t.	u)
	t.	v)
	bnk.	n-1)
	bmj.	c2)
	bmi.	c1)
(p1,	ri.	b)
	t.	w)
	v.	u)
	t.	g)
	rj.	b)

$b_{k,j}$, $b_{k,i}$ の calculation

	t.	w1)	
	vn.	v)	
	a.	g)	
	ti.	b)	
	r.	w1)	
	v.	u)	
	t.	g)	
	r.	w)	
	v.	v)	
	a.	g)	
	tj.	b)	
	bli.	n+n)	
	blj.	n+n)	
	zk.	p1)	
	bk.	n+n-4)	$a_{k,i}, a_{k',j}$ の calculation.
	xk.	p22)	
(p20,	bi.)	
(p40,	blni.)	
	zlmi.	p25)	
	blmi.	p40)	
	ri.	a)	
	t.	w)	
	v.	u)	
	t.	g)	
(p21,	bj.)	
	rj.	a)	
	t.	w1)	
	vn.	v)	
	a.	g)	
	ti.	a)	
	r.	w1)	
	v.	u)	
	t.	g)	
	r.	w)	
	v.	v)	
	a.	g)	
	tj.	a)	
(p22,	blni.)	
	xi.	p20)	
	blmnj.	p22)	
	xj.	p21)	
	bmj.	p22)	

	blnj.	2)	
	xj.	p22)	
	zlnk.	p20)	
	jl.	p35)	
(p25,	blmi.	p20+1)	$a_{i,k}, a_{k',j}$ の calculation
(p41,	blni.)	
	bmj.	p21)	
	xj.	p29)	
(p26,	blnj.)	
	zlmj.	p30)	
	ri.	a)	
	t.	w)	
	v.	u)	
	t.	g)	
(p29,	bj.)	
	rj.	a)	
	t.	w1)	
	vn.	v)	
	a.	g)	
	ti.	a)	
	r.	w1)	
	v.	u)	
	t.	g)	
	r.	w)	
	v.	v)	
	a.	g)	
	tj,	a)	
	blni.	2)	
	blmj.	p22)	
	xj.	p29)	
	bmj.	p22)	
	blnj.	2)	
	xj.	p22)	
	bmj.	p29)	
	zlnk.	p26)	
	jl.	p35)	
(p30,	blmj.	p26)	$a_{i,k}, a_{j,k'}$ の calculation.
	zlmj.	s+2)	
	blnj.	2)	
	ri.	a)	
	t.	w)	
	v.	u)	

t. g)
 rj. a)
 t. w1)
 vn. v)
 a. g)
 ti. a)
 r. w1)
 v. u)
 t. g)
 r. w)
 v. v)
 a. g)
 tj. a)
 blni. 2)
 blnj. 2)
 zlnk. p30+3)
 (p35, bmi. c1)
 ri. d)
 t. w1)
 v. v)
 v. v)
 t. g)
 bmj. c2)
 rj. d)
 t. w2)
 v. u)
 v. u)
 a. g)
 t. g)
 r. w4)
 v. v)
 v. u)
 s. 2048+1)
 a. g)
 tj. d)
 r. w1)
 a. w2)
 anj. d)
 ti. d)
 (p36, bmk. c3)
 xlmk. a)
 blnk. 2)

a_{ii} , a_{jj} の calculation.

	xk.	c3)
	bmj.	p6)
	blnj.	2)
	xj.	p6)
	bj.	p26)
(p37,	blnj.)
	xj.	p26)
	bj.	p37)
	blnj.	2)
	xj.	p37)
	bmj.	c2)
	blnj.	2)
	xj.	c2)
	zmj.	p6)
(p34,	jl.	p33)
	bmi.	p40)
(p31,	blni.)
	xi.	p40)
	bj.)
	bm k.	p5)
	blnk.	2)
	xk.	p5)
(p32,	bmi.	p31)
	blni.	2)
	xi.	p31)
	blni.	2)
	xi.	p37)
	blnk.	2)
	xk.	p6)
	blmnj.	p31)
	xj.	p26)
	xj.	p31+2)
	bmi.	c1)
	blni.	2)
	xi.	c1)
	blni.	2)
	xi.	c2)
	zmi.	p5)
	jl.	p50)
(p33,	bi.	$n1+n1-n-n+2$)
	xi.	p40)
	bi.	2)

	xi.	p41)	
	bi.	p34+1)	
	xi.	p34)	
	bk.	n1+n1-2)	
	bj.	n1+n1-n-n+2)	
	jl.	p32)	
(p50,	bk.	n+n)	a_{ii}, a_{jj} 印刷
	xk.	q+1)	
	bk.	d+n+n-2)	
	xk.	q+3)	
	ji.	q)	
	0mn.	2)	
	0mn.	2)	
	0mn.	8)	
	bk.	n1+n1)	a_{ij} の印刷
	xk.	q+1)	
	bk.	a+n1+n1-2)	
	xk.	q+3)	
	ji.	q)	
	0mn.	2)	
	0mn.	2)	
	0mn.	8)	
	0mn.	8)	
	bk.	n1+n1+n1+n1+n+n)	b_{ij} の印刷
	xk.	q+1)	
	bk.	b+n1+n1+n1+n1+n+n-2)	
	xk.	q+3)	
	ji.	q)	
	e.)	
	jl.	m)	
	e.	*)	

本研究は東京大学物性研究所電子計算機室での FACOM-202, PC-2 の電子計算機を使用した時の実際のプログラミングである。

用いた FACOM202 命令一覧表 etc は東京大学物性研究所計算機室井上謙蔵著, プログラミングの初歩——FACOM202 のマニュアル——を参照されたい。尚同計算機室長井上謙蔵氏, 同室の高橋秀和氏, 寺崎公子氏には大変に御世話になり このプログラミングの大半はその指導によったものであることを記しその御厚情を深く感謝する次第である。

またこの機会を与えられた 東大教授柿内賢信博士 (物性研究所) には 色々と御指導御厚情を頂きまして厚く感謝を捧げる次第である。

尚更に色々の問題について研究を進めている。

(昭和37年10月31日受付)

CONTENTS

Saburo TAKAMORI : Constant Power-factor Circuits Using Nonlinear Resistances.....	(1)
Hiroshi INOUE, Yasuo KITAKAWA and Sigeoki WAKABAYASI : Application of transistorized CR oscillator.	(6)
Hiroshi INOUE, Yukio OSAKA and Masashi MIKKAITI : Our digital computer model set. ...	(11)
Kotaro TOTTORI : Studies on Static Electrification of Non-conductive Liquid. (part-3)	(19)
Kotaro TOTTORI : Studies on Static Electrification of Non-conductive Liquid. (part-4) ...	(28)
Heiji YOTSUYA and Hideo MATSUDA : Approximate Transfer Function of Dead Time (Continued).	(39)
Hiroshi TUKASIMA : On the Coalification in the Wood of the Submerged Forest of Uedu. (43)	
Hiroshi TUKASIMA : Gas Chromatographic Analysis of Benzene polycarbonic Acids; Quantitative Analysis of Tere-, Iso-, Ortho-, Phthalic Acids Mixture.	(49)
Sueyoshi NOZI and Itiro SIMAO : Synthesis of Dinaphthylketone (II).....	(54)
Sueyoshi NOZI and Itiro SIMAO : A study of Acetyleneglycols (VIII)	(56)
Tadatomo ASAOKA, Eiichi TUKURIMITI, Hiroshi YANAGIDA, Eiichi NAKANO and Eiichi TAKAKUWA : Studies on the Reactivity of Some Halogenohydrocarbons for various Metals (I)	(59)
Tadatomo ASAOKA, Eiichi TUKURIMITI, Masanari SIMADA and Tutomu WATANABE : Effects of Various Substances on the Anhydrous Aluminium Chloride of Allied Catalyst : -V	(67)
Tadatomo ASAOKA, Chojiro SIMASAKI and Kazuko SIMADA : Effects of Various phosphates on the Dispersion of Aqueous Silicagel and Starch Suspension.....	(74)
Minoru YOHDA, Michiyuki HIRAKI and Toichiro TAKAYAMA : Studies on the Heat Treatment of the Inoculated Cast Iron.	(78)
Shigeo MUROMACHI and Shizuo TADA : On the Directional Properties of Aluminium Sheets.	(86)
Takahiro MORIMUNE and Ryosuke HIRASAWA : Study on the Production of Iron Granule with Iron Sand by Means of Low Degrees of Base in the Furnace of Carbon Lining.	(92)
Masao IKEDA : Several Factors Effect on the Yield of Reducing Reaction in $MgO \cdot CaO \cdot Fe-Si$	

System.....	(99)
Tosio IZAKI : On the Mutual Solubility between Lead, Speiss and Matte.	(106)
Kikuo NAGAMOTO : One Consideration on The Problems of Rahmen.....	(111)
Rikiti MURANAKA, Yuso TAKATUZI and Hisakimi NOTOYA : Several Factors for the Reduction of Cutting Force by the Ultrasonic Machining.	(116)
Tuneji KAZAMAKI : A Theoretical Discussion on the volumetric Efficiency of Internal Combustion Engines.	(123)
Fusao MIKAMI : The Experiments on Laminar Boundary Layer along a Flat Plate with an Injection paralled to the Surface.	(130)
Yoshiyuki FURUYA : On the Integral Equation of Wing Theory.....	(133)
Sigeru NAGAHARA and Kisaku SAWAI : Study on programming in the Electronic Computer.....	(144)

昭和 38 年 3 月 20 日 発行

富山県高岡市古定塚

富 山 大 学 工 学 部

Bulletin of
Faculty of Engineering
Toyama University

Vol.14 No. 1.2

1 9 6 3